



**Cláudia Marina da
Rocha Miranda**

**Argilas para Aplicação na Indústria de Louça
Sanitária: design e fabrico**



**Cláudia Marina da
Rocha Miranda**

**Argilas para Aplicação na Indústria de Louça
Sanitária: design e fabrico**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro, para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau mestre em Engenharia Cerâmica e do Vidro, realizada sob orientação científica do Prof. Doutor António Tomás da Fonseca, Professor Associado do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro, e da Professora Doutora Maria Margarida Tavares Lopes de Almeida, Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro.

Agradecimentos

Ao apresentar esta tese, gostaria de agradecer às pessoas que, directa ou indirectamente, colaboraram para que a sua realização fosse possível.

Ao Senhor Carlos Mota e à Sofia Batista, pela proposta e orientação deste trabalho, incentivo e entusiasmo.

Ao Professor Doutor António Tomás da Fonseca, pelo apoio, orientação, incentivo e entusiasmo prestado ao longo de todo o trabalho.

À Professora Doutora Maria Margarida Tavares Lopes de Almeida, pelo apoio, orientação incentivo e entusiasmo prestado ao longo de todo o trabalho.

Ao departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro, pelos meios postos à minha disposição, bem como aos seus funcionários e técnicos.

À Paula Curveira Pinho pela ajuda e companheirismo sempre presente.

Aos meus colegas de trabalho da Mota Pastas, pelo apoio, compreensão e, acima de tudo, boa disposição.

À Sónia Santos pelo incentivo e auxilio prestados ao longo da realização deste trabalho.

A todos os meus colegas, amigos e familiares que, de alguma forma, contribuíram para que fosse possível a realização deste trabalho.

O júri

Presidente

Prof. Doutora Ana Maria Bastos da Costa Segadães
Professora Associada com Agregação

Vogais

Prof. Doutor Celso Figueiredo Gomes
Professor Catedrático

Prof. Doutor António Tomás da Fonseca
Professor Associado
Orientador

Prof. Maria Margarida Tavares Lopes de Almeida
Professora Auxiliar
Co-Orientador

Engenheiro Augusto Vaz Serra e Moura
Especialista

palavras-chave

Sanitários, propriedades reológicas, argilas.

resumo

A indústria de louça sanitária utiliza uma grande quantidade de matérias-primas naturais na formulação das suas pastas. Estas podem ser plásticas, como as argilas (ball clays) e os caulinos, e não plásticas, como a areia de quartzo e os feldspatos. As ball-clays são de grande importância: conferem elevada plasticidade e elevada resistência mecânica em seco, cozem branco e possuem propriedades reológicas ideais para o processo de conformação por enchimento.

O presente trabalho visa a valorização de argilas nacionais, através do desenho de pelo menos uma argila que apresente propriedades adequadas à sua aplicação na formulação de pastas de sanitário, para enchimento tradicional e enchimento rápido.

Para tal, procedeu-se à caracterização das propriedades relevantes, físicas, químicas e reológicas, de dezanove argilas, extraídas em barreiros pertencentes a duas empresas do grupo Mota Soluções Cerâmicas SA, e que são actualmente usadas para fabricar pastas de porcelana, faiança e grés. Como resultado dessa caracterização desenhou-se e testou-se uma argila que mostrou ser adequada para o fabrico de louça sanitária.

keywords

Sanitaryware, reologic properties,ball clays.

abstract

The sanitaryware industry uses in the formulation of the pastes a big amount of natural raw materials. These are plastic raw materials, like ball clays and kaolins, and non plastic raw materials, like quartz sand and feldspars. Ball-clays assume a great importance in sanitaryware industry, because they supply plasticity, high mechanical resistance in the dry state, white colour after firing and good rheological properties for slip casting.

The scope of the present work is to test the aptitude of some national plastic clays that could enable the design of one clay with adequate properties to be used in the processing of sanitaryware bodies by slip casting.

For this purpose, nineteen clays, extracted from mines of two companies of the Mota Soluções Cerâmicas SA group, currently used to produce porcelain, earthenware and stoneware were characterized, (physical, chemical properties and rheological behaviour). A clay composition appropriate to be used in the processing of sanitaryware bodies was selected and tested.

À minha filha Mariana.
Aos meus Pais.

ÍNDICE

Capítulo 1

1.1 - Introdução.....	1
1.2 – Objectivo.....	6

Capítulo 2 – Propriedades das matérias-primas

2.1 – As argilas e suas aplicações.....	9
2.2 – Os minerais argilosos	13
2.2.1 – Grupo da Caulinite.....	14
2.2.2 – Grupo da Illite	15
2.2.3 – Grupo da Montmorilonite	16
2.3 – Propriedades das argilas	
2.3.1 – Granularidade e Granulometria	16
2.3.2 – Superfície específica (SE).....	17
2.3.3 – Capacidade de troca iónica, catiónica (CTC), e aniónica (CTA).....	18
2.3.4 – Viscosidade	19
2.3.5 – Plasticidade.....	22

Capítulo 3 – Propriedades reológicas das Barbotinas

3.1 - Conformação por enchimento “slip casting”	25
3.1.1 – Forças de Coulomb	27
3.1.2 – Forças de van der Waals	30
3.1.3 – Forças de muito curto alcance	30

3.2 – Estabilidade coloidal – Teoria DLVO.....	31
3.3 – Efeito da concentração de sólidos.....	33
3.4 – Efeito da granularidade e da distribuição dimensional do grão.....	35
3.5 – Efeito dos desfloculantes	37
3.6 – Efeito da composição mineralógica.....	41
3.7 – Efeito da temperatura e da velocidade e tempo de agitação.....	41

Capítulo 4 – Caracterização das matérias-primas (argilas)

4.1 - Procedimento experimental.....	43
4.1.1 - Caracterização química.....	43
4.1.2 Caracterização física.....	44
4.1.2.1 Superfície específica.....	45
4.1.2.2 Análise granulométrica.....	46
4.1.2.3 - Retracção linear.....	46
4.1.2.4 – Resistência mecânica.....	48
4.1.2.5 - Absorção de água.....	49
4.1.2.6 – Perda ao rubro.....	49
4.1.3 Caracterização mineralógica.....	50
4.1.4 Caracterização reológica.....	50
4.2 – Resultados e discussão	
4.2.1 – Caracterização das argilas.....	52
4.2.1.1 – Caracterização química das argilas.....	52
4.2.1.2 – Caracterização física das argilas.....	55
4.2.1.3 – Caracterização reológica das argilas.....	59

4.2.1.4 – Caracterização mineralógica das argilas seleccionadas.....	64
4.2.2 – Caracterização das misturas de argilas.....	65
4.2.2.1 – Caracterização física das misturas.....	65
4.2.2.2 – Caracterização reológica das misturas.....	66
4.2.3 – Caracterização das pastas para sanitário nas quais foram incorporadas as misturas das argilas.....	71
Capítulo 5 – Conclusões gerais e propostas para trabalhos futuros	
5.1 – Conclusões gerais.....	75
5.2 – Propostas para trabalhos futuros.....	76
Bibliografia.....	77

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1 Aldeia neolítica da ilha de Chipre
- Figura 2.2 Produção manual de tijolos no início do séc. XIX
- Figura 2.3 Campos de aplicação das argilas
- Figura 2.4 Representação esquemática de uma folha tetraédrica
- Figura 2.5 Representação esquemática de uma folha octaédrica
- Figura 2.6 Modelo esquemático da estrutura da caulinite
- Figura 2.7 Modelo esquemático da estrutura da illite
- Figura 2.8 Modelo esquemático da estrutura da montmorilonite
- Figura 2.9 Curvas de fluidez de vários sistemas
- Figura 2.10 Variação da deformação (ϵ) com a tensão aplicada (τ)
- Figura 3.1 Modelo esquemático da dupla camada eléctrica
- Figura 3.2 Curvas de energia de interacção entre duas partículas com potencial de superfície constante
- Figura 3.3 Esquematização da interacção entre duas partículas com tamanho efectivo D e tamanho de interacção D_{int}
- Figura 3.4 Partículas de caulinite em meio aquoso
- Figura 3.5 Curva de desfloculação de uma argila nacional
- Figura 4.1 Variação da viscosidade em função da percentagem de desfloculante
- Figura 4.2 Variação da viscosidade em função do tempo (curvas V60)
- Figura 4.3 Difractograma de raios-X
- Figura 4.4 Variação da viscosidade em função da percentagem de desfloculante
- Figura 4.5 Variação da viscosidade em função do tempo (curvas V60) para 0 Horas
- Figura 4.6 Variação da viscosidade em função do tempo (curvas V60) para 24 Horas
- Figura 4.7 Variação da viscosidade em função do tempo (curvas V60) para

48 Horas

Figura 4.8 Variação da viscosidade em função do tempo (curvas V60) para
144 Horas

Figura 4.9 Evolução da espessura com o tempo de enchimento (30, 60 e 90
minutos)

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Valores de superfície específica de alguns minerais argilosos
Tabela 2.2	Valores de CTC de alguns minerais das argilas
Tabela 2.3	Valores de CTA de alguns minerais das argilas
Tabela 4.1	Composição química das argilas caracterizadas (% em peso)
Tabela 4.2	Teor de sais solúveis (mg/Kg) presentes nas argilas utilizadas
Tabela 4.3	Superfície específica das argilas (em m ² /g) das argilas utilizadas
Tabela 4.4	Percentagem (volume) de argila com tamanho médio de partícula inferior 1 µm e a 2 µm
Tabela 4.5	Propriedades físicas das argilas
Tabela 4.6	Percentagem de resíduo para os peneiros com abertura de malha indicada (µm).
Tabela 4.7	Concentração máxima de sólidos para uma viscosidade mínima de 500 cP.
Tabela 4.8	Composição (em %) das misturas das argilas.
Tabela 4.9	Propriedades físicas obtidas para as misturas de argilas
Tabela 4.10	Percentagem (volume) das misturas de argilas com tamanhomédio de partícula inferior a 1 µm e a 2 µm inferior ao indicado (µm)
Tabela 4.11	Concentração máxima de sólidos para uma viscosidade mínima de 500 cP.
Tabela 4.12	Propriedades físicas das pastas para fabrico de sanitário
Tabela 4.13	Espessura (mm) da parede das peças para tempos de enchimento de 30, 60 e 90 minutos

LISTA DE ABREVIATURAS

cP	Centipoise
T	Tetraédrico
O	Octaédrico
d.e.e.	Diâmetro esférico equivalente
SE	Superfície específica
CTC	Capacidade de troca catiónica
CTA	Capacidade de troca aniónica
η	Viscosidade de um fluido (poises)
η_s	Viscosidade da suspensão
η_0	Viscosidade do meio suspensor
η_r	Viscosidade relativa
$\dot{\gamma}$	Gradiente de velocidade ou taxa de deslizamento
τ	Tensão de corte
τ_B	Tensão de Bingham
τ_0	Tensão de cedência
ε	Deformação linear
h_0	Altura inicial do provete
h_f	Altura final do provete
IP	Índice de plasticidade
LL	Limite liquido
LP	Limite plástico
Ψ_δ	Potencial de Stern
Eb	Barreira de energia,
D	Tamanho efectivo
D _{int}	Tamanho de interacção
Φ	Fracção volúmica de partículas

K	Constante de valor igual a 2,5
Φ_m	Densidade relativa máxima
Φ_c	Valor crítico da fracção volumétrica de sólidos em suspensão
δ	Espessura da camada
Φ_{efectivo}	Fracção de sólidos efectiva
r	Raio da partícula
FXR	Fluorescência de raios-X
P	Pressão a que ocorre o ensaio;
P_0	Pressão de vapor de saturação;
V_{ads}	Volume de gás adsorvido à pressão P;
V_m	Volume necessário para formar a monocamada
R_{v-s}	Retracção linear verde – seco
L_v	Dimensão da peça em verde
L_s	Dimensão da peça em seco
R_{s-c}	Retracção linear seco - cozido
L_s	Dimensão da peça em seco
L_c	Dimensão da peça em cozido
R_{total}	Retracção total
L_v	Dimensão da peça em verde
L_c	Dimensão da peça em cozido
MR	Resistência mecânica (Módulo de Rotura à Flexão)
F	Força de ruptura
L	Distância entre apoios
b	Comprimento da peça
h	Espessura medida na secção de ruptura
AA	Absorção de água
Pa	Massa do corpo de prova húmido

Ps Massa do corpo de prova seco

PR Perda ao rubro

Ps Massa do corpo de prova seco

Pa Massa do corpo de prova cozido

CAPÍTULO 1

1.1 – Introdução

A indústria cerâmica de sanitários constitui um segmento da indústria transformadora cerâmica e tem como actividade principal a produção de peças de louça sanitária, normalmente cozidas a temperatura próxima de 1250°C. Após cozedura, as peças apresentam uma absorção de água inferior a 0,5%, elevada resistência mecânica, elevada capacidade de desempenho e níveis de qualidade aparente e estética perceptíveis pelos consumidores.

Sendo um produto destinado a satisfazer necessidades básicas das populações – higiene e saúde -, a decisão dos consumidores baseia-se, muitas vezes, no preço. Por outro lado, tratando-se de uma actividade produtiva em que o grau de apetrechamento tecnológico dos estabelecimentos industriais depende muito da remuneração salarial média praticada nos países onde se encontram instalados, ela é uma actividade de mão-de-obra intensiva nos países em via de desenvolvimento e de capital intensivo nos países desenvolvidos. A competição entre as empresas oriundas de um e outro mundo faz-se, não só através do preço, mas também, e talvez principalmente, através da imposição de níveis elevados de qualidade, inatingíveis nos sistemas produtivos pouco elaborados, característicos dos países em vias de desenvolvimento. Deste modo, o domínio dos mercados mais sofisticados – mais exigentes e com poder de compra mais elevado - continuará do lado de quem for capaz de manter níveis elevados de inovação, de introduzir níveis de flexibilidade condizentes com a dinâmica dos mercados actuais e de assegurar níveis adequados de remuneração dos investimentos.

Para que todas estas condições - inovação, flexibilidade e rentabilidade - ocorram e informem permanentemente a actividade das empresas produtoras de louça sanitária, é necessário garantir condições de estabilidade do funcionamento dos sistemas produtivos, o que requer matérias-primas de qualidade previsível, ou mesmo o desenho de outras, que respondam adequadamente aos desafios colocados pela inovação permanente. É nesse sentido que a Mota Soluções Cerâmicas SA decidiu abordar o mercado das argilas especiais para sanitário, procurando não só rentabilizar os seus recursos mineiros, mas também aceder a um mercado deveras interessante, não só devido ao seu grau de sofisticação, mas, principalmente, pelos desafios que coloca à sua capacidade de inovar.

A indústria de sanitários utiliza na formulação de pastas uma grande quantidade de matérias-primas minerais. Estas podem ser plásticas, como argilas do tipo “ball clay” e caulino, e não plásticas, como areia de quartzo e feldspato. Estas matérias-primas são misturadas com água, formando suspensões de sólidos ou barbotinas. Estas barbotinas são então vertidas nos moldes, iniciando-se o processo de conformação.

O mecanismo de formação de espessura de parede e as características do depósito formado dependem, essencialmente, das propriedades do molde (porosidade e distribuição dos tamanhos de poro) e das propriedades das barbotinas (concentração de sólidos, distribuição dimensional do grão e morfologia do grão, natureza do líquido de suspensão, temperatura, viscosidade e tixotropia). Desta forma, as propriedades reológicas da barbotina assumem uma grande importância no processo de enchimento e torna-se necessário garantir que as matérias-primas utilizadas apresentem as características adequadas e uma qualidade constante ao longo do tempo. Torna-se por isso necessário ter um conhecimento mais profundo das propriedades mineralógicas, químicas, físicas e reológicas das argilas utilizadas na formulação de uma pasta de sanitário.

As “ball-clays” caracterizam-se por apresentarem granularidade muito fina, elevada plasticidade e cor branca, ou quase branca após cozedura. Mineralogicamente, elas são constituídas por caulinite, illite, quartzo, podendo

apresentar teores baixos de esmectite e clorite. Apresentam, normalmente, cor escura, devido á presença de matéria orgânica húmica e/ou carbonosa. Para além disso, elas são matérias-primas de elevada importância na produção de certos tipos de porcelana, faiança, louça sanitária e porcelanato, devido ao facto de gerarem sistemas de elevada plasticidade, elevada resistência mecânica em seco, cor branca, ou quase branca em cozido e com propriedades reológicas ideais, para a conformação por enchimento. Os depósitos de “ball-clays” argilas especiais cujos depósitos são raros, ocorrem principalmente no Reino Unido, Ucrânia, Estados Unidos e República Checa.

Actualmente, as unidades portuguesas de produção de louça sanitária não utilizam argilas nacionais nas suas formulações, uma vez que alguns anos atrás surgiram no mercado argilas com propriedades constantes ao longo do tempo e comportamento reológico adequado, o que permite garantir por esta via, um bom desempenho do processo industrial de conformação. As argilas actualmente utilizadas (argilas padrão) apresentam as seguintes características [Glasson 1989, Powell 1996, Titz 1996, Stentiford 2006, Latief 2006, Golder 2007, Werner 2007]:

- Baixa concentração de sais solúveis;
- Teor de carbono inferior a 2%;
- Permitem preparar barbotinas desfloculadas, com viscosidade mínima de 500 cP e com uma concentração de sólidos superior a 62 % em massa;
- Quando desfloculadas até uma viscosidade mínima de 700 cP, a viscosidade, após 60 minutos de repouso, não deve exceder 25000 cP. Para além disso, 65% daquele aumento deve verificar-se nos primeiros 10 minutos do período de repouso. Entre os 40 e os 60 minutos finais, a viscosidade não deve, praticamente, evoluir;

- Fácil dispersão em água, quando se usa uma concentração de desfloculante inferior a 2% para uma viscosidade mínima de 500cP;
- Absorção de água inferior a 4%, quando cozida a 1220°C;
- A percentagem de partículas abaixo de 2 µm situa-se no intervalo 70 – 80%;
- Resíduo no peneiro de malha com abertura 125 µm inferior a 2.5%.

Neste trabalho, o processo de caracterização das argilas nacionais envolveu:

- Caracterização química
- Caracterização física, com a determinação de:
 - Retracção verde-seco e seco-cozido,
 - Resistência mecânica em cru e cozido
 - Percentagem de absorção de água
- Caracterização do comportamento reológico

Após esta caracterização, e de acordo com os resultados obtidos, foram seleccionadas as argilas mais promissoras, ou seja, aquelas que apresentaram bom comportamento reológico, utilização de baixa concentração de desfloculante, baixos teores em carbono, sulfatos e sais solúveis. Com estas argilas, formularam-se composições de misturas.

As misturas que apresentaram os melhores resultados foram depois usadas na formulação de pastas para sanitário, tendo em conta a seguinte formulação típica, utilizada na produção de louça sanitária:

- Argila 20 – 28 %

- Caulino 22 – 32 %
- Feldspato 18 – 30 %
- Areia de quartzo 10 – 35 %

Nas pastas para fabrico de louça sanitária, a sílica introduzida sob a forma de areia de quartzo, aumenta a resistência mecânica dos corpos formados permitindo reduzir as retracções e as deformações dos mesmos durante a secagem, e controla o coeficiente de expansão térmica. Devido ao tamanho reduzido dos seus grãos, a sua dissolução encontra-se facilitada, o que contribui para aumentar a viscosidade da fase líquida, formada durante a cozedura a temperatura elevada, ajudando a prevenir a deformação piropástica. Para que este efeito se verifique, a sílica utilizada deve ser fina e ter uma elevada área específica [Maiti 2005, Villegas-Palacio 1996, Tomizaki 1995]. Alguns estudos mostraram que a introdução de areia de quartzo micronizada (área superficial específica variando entre 0,026 e 0,028 m²/g), designada por “sílica activa”, provoca o decréscimo da resistência mecânica e da densidade, e o aumento da porosidade do corpo de sanitário formado [Ozel 2002]. No entanto, e segundo alguns autores, a resistência mecânica é mais afectada pelo aumento do teor de quartzo, do que pelo aumento do tamanho das suas partículas [Zauberas 2001]. Os materiais argilosos introduzidos conferem plasticidade suficiente ao corpo cerâmico, de forma a obter-se a forma desejada, conferindo-lhe também resistência mecânica em seco. Os feldspatos promovem a formação de fase líquida durante a cozedura, cuja viscosidade diminui com o aumento da temperatura de sinterização. Desta forma, a fase líquida, por acção de forças de capilaridade, penetra nos poros existentes, eliminando-os, ao mesmo tempo que a tensão superficial dessa mesma fase líquida formada promove a aproximação entre as partículas que não fundiram, o que provoca a densificação do sistema. As propriedades da fase líquida, determinantes da rapidez e extensão dos fenómenos de densificação referidos, está dependente não só da quantidade mas, principalmente, da natureza dos feldspatos: os sódicos formam fases líquidas menos viscosas, enquanto que os potássicos promovem fases líquidas

mais viscosas para temperaturas de fundido iguais, facto que exige temperaturas de cozedura mais elevadas para diminuir a viscosidade, o que origina a libertação dos gases, durante a cozedura [Sanchez 2001, Kimura 2001]. Na indústria de sanitário utiliza-se preferencialmente o feldspato potássico, que por formar fase líquida mais viscosa, reduz as deformações durante a cozedura [Teixeira 1999, Maiti 2005].

A densidade da barbotina deve situar-se no intervalo 1780 – 1830 g/l e a percentagem de desfloculante utilizada não deve exceder 0,4%. A barbotina deve permitir que se atinja uma viscosidade mínima de 700 cP no instante inicial, a qual deve aumentar para 1000 cP, ao fim de 1 minuto, e para 8000 – 22000 cP, ao fim de 60 minutos. O valor de tixotropia deve situar-se entre 15 e 20 ° Gallemkamp ao fim de um minuto [Stentiford 2006].

Quando o molde é vazado, a barbotina deve escorrer facilmente, as paredes da peça devem ficar limpas e resistentes e secarem sem retracção excessiva, para evitar o aparecimento de fissuras. As barbotinas de enchimento devem ser capazes de produzir uma peça com espessura de parede superior a 8 mm, ao fim de uma hora de enchimento em molde de gesso.

As composições finais foram também caracterizadas a nível do seu comportamento reológico, do comportamento na conformação por enchimento e das propriedades físicas.

As composições mais promissoras serão testadas à escala semi-industrial na Mota Soluções Cerâmicas, e à escala industrial numa empresa produtora de sanitários, após o que passarão a ser comercializadas no mercado europeu.

1.2 – Objectivo

Com o presente trabalho, pretende-se caracterizar (propriedades físicas, mineralógicas, químicas e comportamento reológico) dezanove argilas nacionais, extraídas em barreiros pertencentes a duas empresas do grupo Mota Soluções

Cerâmicas, e que são actualmente usadas na preparação de pastas de porcelana, faiança e grés, tendo como objectivo a sua valorização, através do fabrico de pelo menos uma argila – a partir do doseamento de várias outras que a caracterização anterior tenha identificado como promissoras - que apresente propriedades que permitam a sua aplicação na formulação de pastas de sanitário para enchimento tradicional e enchimento rápido sob pressão.

CAPÍTULO 2

Propriedades das matérias-primas

2.1 – As argilas e suas aplicações

Devido à sua abundância na natureza, muito cedo o homem começou a utilizar a argila como matéria-prima na produção, quer de objectos, quer de materiais cerâmicos para aplicação na construção de habitações.

Na região da Mesopotâmia foram encontrados testemunhos de habitações e monumentos que datam de há mais de 10.000 anos e que foram construídos com argila sob a forma de lama ou com o formato de tijolo denominado adobe, feito de lama ou de lama misturada com folhas ou palha [Gomes 2002].

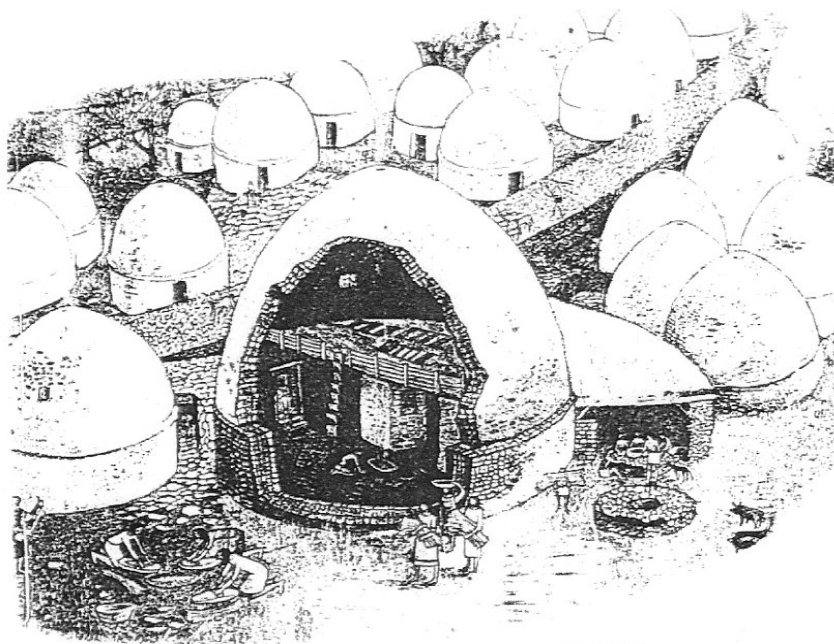


Figura 2.1 – Aldeia neolítica da ilha de Chipre

Em Jericó, também foram encontradas casas fabricadas com adobes com a mesma idade. Inicialmente, os objectos feitos com argila eram secos ao ar livre. Todavia, devido à sua baixa resistência mecânica, surgiu a necessidade de os cozer, primeiro em fogueiras e mais tarde em fornos.

Materiais cerâmicos à base de argila, com funções decorativas, de culto e domésticas, também foram encontrados em Portugal, aos quais se atribuíram idades entre 6000 e 4000 anos a.C. Aos primeiros tijolos utilizados como materiais de construção foi atribuída a idade de 4000 anos a.C. Durante a ocupação romana, ocorreu um grande desenvolvimento dos cerâmicos à base de argila, utilizados na construção das paredes e telhados das habitações. O emprego do adobe e da taipa foi utilizado em Portugal, particularmente nas habitações construídas na zona litoral, até à década de sessenta do século XX. A taipa consistia em colocar terra argilosa dentro de cofragens de madeira, a qual era depois compactada com um utensílio de madeira denominado pisão.



Figura 2.2 – Produção manual de tijolos no início do séc. XIX

Ao termo argila associam-se vários conceitos, os quais são função, quer da formação profissional, técnica ou científica dos que por ela se interessam (geólogos, agrónomos, químicos, mineralogistas, ceramistas, sedimentólogos, pedólogos, etc.), quer da sua génese, quer, ainda, das suas propriedades e aplicações [Gomes 2002]. A argila representa para o ceramista um material natural, ao qual se pode adicionar água em quantidade adequada, transformando-o numa pasta plástica que pode ser trabalhada e conformada, endurecendo depois de seca e cozida. Para o mineralogista, a argila é um mineral, ou um conjunto de minerais, com estrutura essencialmente filitosa e granulometria muito fina.

O conceito mais consensual considera a argila como um produto natural terroso, constituído por componentes de grão muito fino ($< 2 \mu\text{m}$) entre os quais se destacam os minerais argilosos. Quimicamente, os minerais argilosos são silicatos de alumínio ou magnésio hidratados (filossilicatos hidratados), em que as principais espécies são: caulinite, illite, montmorilonite, halosite, clorite, vermiculite, palygorskite e sepiolite. A caulinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) é a forma mais pura de argila encontrada na natureza. Os minerais argilosos são facilmente dispersáveis em água, conferindo às argilas um comportamento plástico. Associados aos minerais argilosos, podem ocorrer minerais não argilosos e, em muitos casos, compostos orgânicos e inorgânicos.

As argilas derivam da alteração de rochas metamórficas e sedimentares as quais sofrem processos longos e lentos de decomposição, quer por ataque químico, quer por efeitos de agentes geológicos como o vento, as chuvas, as temperaturas altas e baixas e a erosão, causada pelas partículas de areia transportadas pelo vento, que originam a fragmentação da rocha maciça em grãos de vários tamanhos. As argilas formadas são classificadas como Argilas Primárias ou Residuais e Argilas Secundárias ou Sedimentares [Prof 2000, Gomes 2002, Costa 2006/2007].

As argilas primárias ocorrem no mesmo local de ocorrência da rocha mãe e são pouco atacadas pelos agentes atmosféricos. São constituídas por partículas mais

grossas e por isso são pouco plásticas, possuem coloração mais clara e são de elevada pureza. O caulino é uma argila deste tipo.

As argilas secundárias são depositadas longe da rocha mãe, por acção das correntes de água e do vento que transportam as partículas. A força da corrente de transporte tritura as partículas, originando partículas de diferentes tamanhos, em que as mais pesadas se depositam primeiro, enquanto as outras se vão depositando de acordo com a sua densidade e peso, ao longo do seu percurso, sendo que as mais leves são depositadas onde a água pára, ou onde a força hidrodinâmica já não é suficiente para as manter em suspensão.

As argilas secundárias são mais finas e por isso mais plásticas que as primárias, no entanto, contêm impurezas, uma vez que durante o processo de transporte se vão misturando com materiais orgânicos e também com materiais inorgânicos, essencialmente óxidos e hidróxidos de metais. As argilas apresentam uma grande gama de aplicações, tanto na área da cerâmica como em outras áreas tecnológicas. Na figura 2.3 estão representados alguns exemplos de campos de aplicação das argilas.

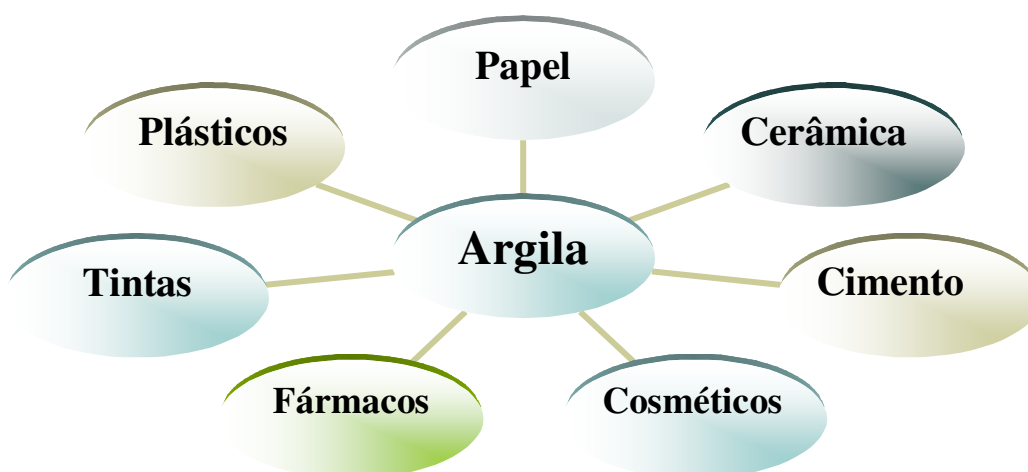


Fig. 2.3 – Campos de aplicação das argilas

2.2 – Os minerais argilosos

Como já foi anteriormente referido, a argila é constituída por uma componente inorgânica, constituída essencialmente pelos minerais argilosos (filossilicatos), a que se associam outros minerais, designados por minerais não argilosos. No entanto, algumas argilas possuem ainda uma componente orgânica, constituída por compostos orgânicos, como ácidos gordos, ácidos húmicos ou mesmo detritos carbonosos que, no seu conjunto, formam a matéria orgânica. Os minerais não argilosos, que acompanham os argilosos, podem incluir [Gomes 2002, Costa 2006/2007]:

- Silicatos (quartzo, cristobalite α , tridimite α , feldspato potássico, feldspato sódico, moscovite, etc.)
- Carbonatos (calcite, dolomite)
- Fosfatos (vivianite, etc.)
- Óxidos (hematite, etc.)
- Hidróxidos
- Sulfatos (gesso, anidrite, etc.)
- Sulfuretos (pirite e marcassite)

Os minerais argilosos mais comuns são formados por folhas tetraédricas (T) de sílica e octaédricas (O) de alumina, e, com menor frequência, de magnésio, ferro (Figuras 2.4 e 2.5). As folhas tetraédricas e octaédricas partilham entre si oxigénios formando camadas de dois tipos fundamentais, os quais definem dois grandes grupos de filossilicatos. As camadas formadas pela ligação de uma folha tetraédrica com uma folha octaédrica originam silicatos do tipo 1:1 (T:O). As camadas formadas pela ligação de uma folha octaédrica intercalada entre duas folhas tetraédricas originam silicatos do tipo 2:1 (T:O:T). Os cristais dos minerais argilosos resultam do empilhamentos de camadas, que se ligam entre si, através de ligações hidrogénio e catiões intercalares.

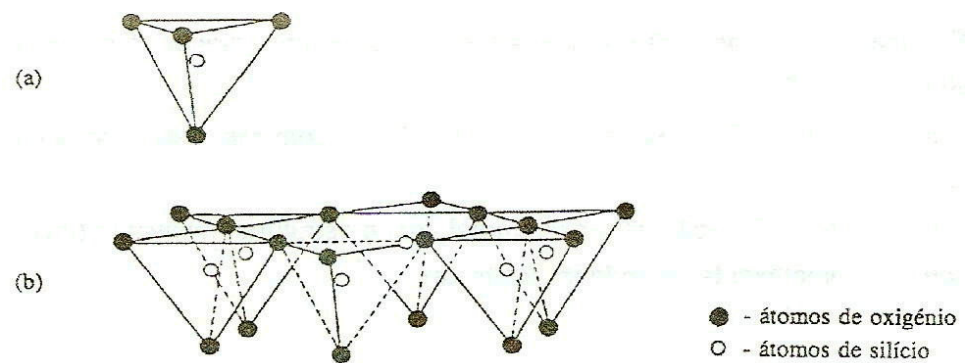


Figura 2.4 – Representação esquemática de uma folha tetraédrica: a) tetraedro; b) folha tetraédrica [Costa 2006/2007]

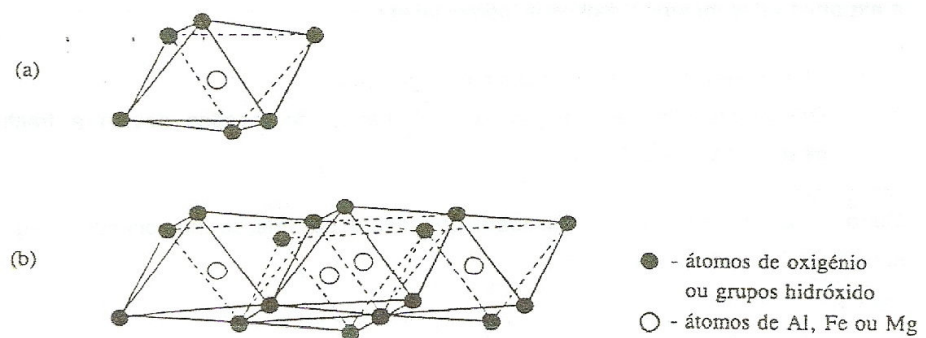


Figura 2.5 - Representação esquemática de uma folha octaédrica: a) octaedro; b) folha octaédrica [Costa 2006/2007]

2.2.1 – Grupo da Caulinite

Este grupo de minerais apresenta uma unidade estrutural do tipo 1:1 (T:O) e são caracterizados por um comportamento muito estável, pequena distância reticular, fraca adsorção superficial e baixa capacidade de troca iónica.

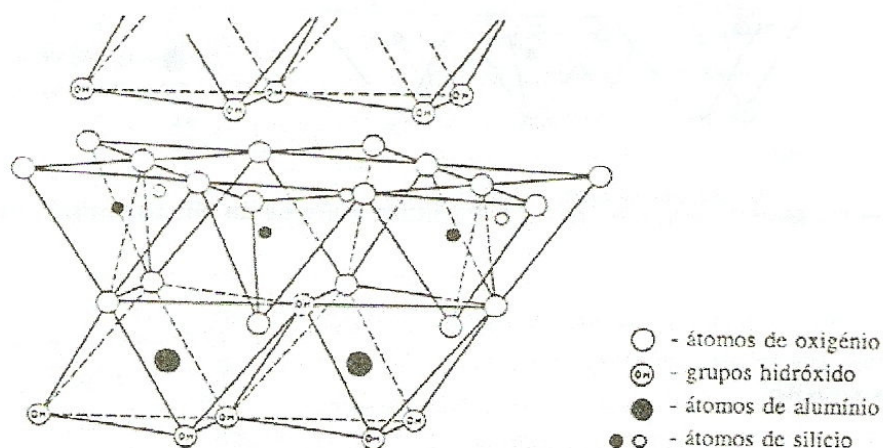


Figura 2.6 – Modelo esquemático da estrutura da caulinite [Costa 2006/2007]

2.2.2 – Grupo da Ilite

Também conhecido por grupo das micas argilosas, onde as camadas estruturais constituintes são do tipo 2:1 (T:O:T), em folha octaédrica. intercaladas por folhas tetraédricas. Os cátions Na^+ , Ca^{2+} ou NH_4^+ , estabelecem a ligação entre camadas estruturais. Os minerais deste grupo caracterizam-se por baixa capacidade de troca iónica e ausência de expansibilidade intercristalina.

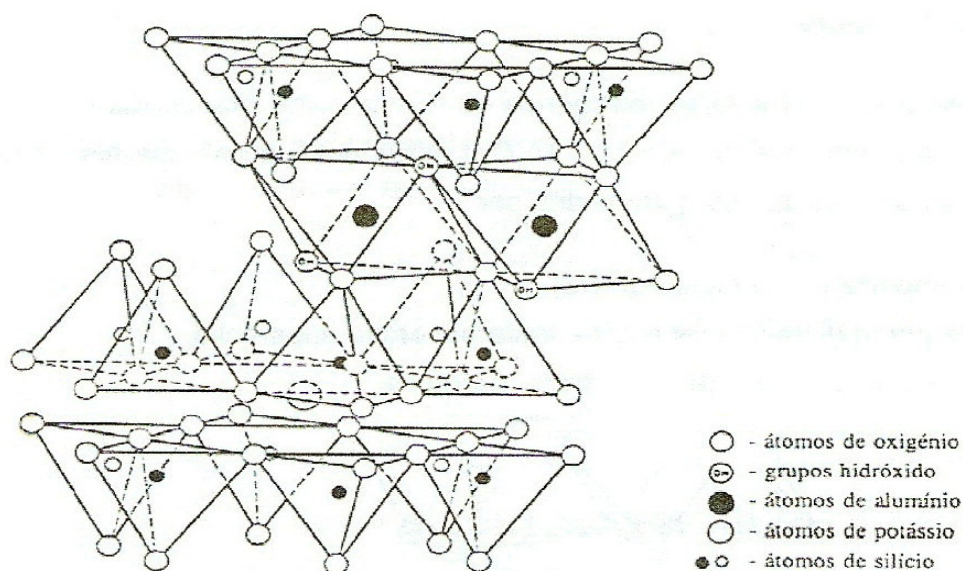


Figura 2.7 – Modelo esquemático da estrutura da ilite [Costa 2006/2007]

2.2.3 – Grupo da Montmorilonite

Este grupo também é conhecido por grupo das esmectites. As suas camadas estruturais são do tipo 2:1 (T:O:T). Estes minerais caracterizam-se pela inclusão de moléculas de água nos espaços entre camadas estruturais, o que conduz a elevadas variações volumétricas e elevada capacidade de troca catiónica.

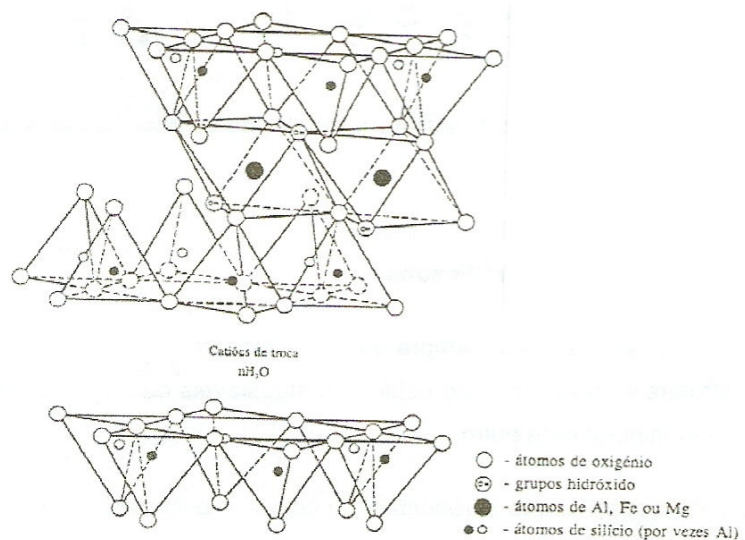


Figura 2.8 – Modelo esquemático da estrutura da montmorilonite [Costa 2006/2007]

2.3 – Propriedades das argilas

2.3.1 – Granularidade e granulometria

A argila é um material geológico que se caracteriza por possuir granularidade fina, uma vez que os minerais argilosos que a constituem têm cristais de pequeníssimas dimensões, em regra com diâmetro esférico equivalente (d.e.e.) < 2 μm (0,002 mm).

A granularidade avaliada através de análises granulométricas é uma das características mais importantes dos minerais argilosos, pois dela dependem muitas das suas propriedades. Na cerâmica à base de argila, propriedades como a viscosidade das suspensões formadas, a plasticidade das pastas, a textura, a permeabilidade, a resistência mecânica em verde e em seco e retracção dos corpos formados, estão fortemente dependentes da dimensão média, da distribuição dimensional do grão e da forma do grão dos minerais.

A distribuição dimensional dos tamanhos do grão das argilas pode ser avaliada por análise granulométrica. Esta pode ser obtida recorrendo a várias técnicas, como a peneiração húmida, a sedimentação livre num meio aquoso com base na lei de Stokes, a hidrociclonagem e a centrifugação.

2.3.2 – Superfície específica (SE)

A superfície específica de um material é a área das suas partículas por unidade de massa, expressa em m^2/g . É também uma propriedade importante das argilas, principalmente em usos industriais onde a interacção sólido-fluido dependa directamente da superfície específica do sólido, como em catálise, cerâmica, branqueamento de óleos, etc.. A tabela 2.1 evidencia as superfícies específicas de alguns minerais argilosos [Prof. 2000].

Tabela 2.1 – Valores de superfície específica de alguns minerais argilosos

Minerais argilosos	Superfície Específica (SE)
Caulinite de elevada cristalinidade	Até $15 \text{ m}^2/\text{g}$
Caulinite de baixa cristalinidade	Até $50 \text{ m}^2/\text{g}$
Haloisite	Até $60 \text{ m}^2/\text{g}$
Illite	$50 - 100 \text{ m}^2/\text{g}$
Montmorilonite	$150 - 800 \text{ m}^2/\text{g}$

2.3.3 – Capacidade de troca iónica, catiónica (CTC) e aniónica(CTA)

A capacidade de troca iónica, catiónica (CTC) ou aniónica (CTA), define a quantidade de iões, catiões ou aniões, que um mineral argiloso ou uma argila pode adsorver e trocar. Os minerais argilosos possuem a propriedade de trocar ou permutar iões que estejam fixados nas superfícies exteriores e interiores, quando estas existam, dos respectivos cristais, por iões existentes nas soluções ou electrólitos do meio envolvente. Esta propriedade resulta do desequilíbrio ou descompensação das cargas eléctricas presentes na estrutura cristalina dos minerais argilosos, devidas a substituições atómicas isomórficas, mas também a ligações químicas que se quebram na superfície exterior dos cristais e a dissociações dos grupos OH acessíveis. Esta propriedade pode influenciar fortemente determinadas propriedades físico-químicas e tecnológicas das argilas.

A carga devida à substituição atómica isomórfica é chamada carga permanente, é independente do pH e da força iónica, enquanto que a carga devida à quebra de ligações e à dissociação dos grupos OH é dependente da força iónica e do pH.

Para uma mesma argila, a diminuição do tamanho médio das partículas faz aumentar a capacidade de troca iónica, isto porque as partículas mais finas dum mineral argiloso têm maior densidade de defeitos estruturais, responsáveis pela criação de descompensações da carga eléctrica. Por outro lado, à medida que se baixa a dimensão média das partículas duma argila, podem surgir outras espécies minerais que podem influenciar significativamente o valor da capacidade de troca iónica.

O processo de troca iónica é um processo estequiométrico, segundo o qual cada equivalente de um catião adsorvido (Y) pelo mineral argiloso ou argila, provoca a libertação de um equivalente de um catião anteriormente fixado (X).

A capacidade de fixação ou de adsorção de um catião será tanto maior quanto maior for a sua valência e menor for a sua hidratação.

A quantidade de iões de troca presentes é expressa como a carga em miliequivalentes (**meq**), que está fixada em 100 g de argila seca a 110°C, sendo medida em regra a pH = 7.

A determinação da capacidade de troca catiónica (CTC) é feita saturando a argila com um determinado catião, geralmente amónio ou bário. A determinação da capacidade de troca aniónica (CTA) é feita saturando a argila com um anião determinado, em regra fosfato ou cloreto. Nas tabelas 2.2 e 2.3 encontram-se alguns valores de capacidade de troca catiónica e aniónica, respectivamente, para alguns minerais argilosos [Gomes 2002].

Tabela 2.2 – Valores de CTC de alguns minerais das argilas

Minerais argilosos	CTC (meq/100g)
Caulinite	3 - 15
Haloisite	5 - 50
Illite	10 - 40
Montmorilonite	60 - 150

Tabela 2.3 – Valores de CTA de alguns minerais das argilas

Minerais argilosos	CTA (meq/g)
Caulinite	7 -20
Illite	4 - 17
Montmorilonite	20 - 30

Os catiões de troca que estão normalmente associados às argilas são: Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ , Na^+ e Al^{3+} , e os aniões são: SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} , NO_3^- . Para além dos minerais argilosos, preferencialmente trocadores de catiões, existem outros compostos ou argilas aniónicas que são essencialmente trocadores de aniões.

2.3.4 – Viscosidade

A viscosidade de um fluido é a resistência que ele oferece à deformação por esforços de corte.

O sistema argila – água, sob a forma de suspensões, é utilizado em alguns sectores como a porcelana e a louça sanitária.

Nas suspensões, as partículas de argila dispersas em água têm hábitos lamelares. O seu comportamento reológico assemelha-se ao de um fluido composto por um número infinito de moléculas lamelares que, quando em movimento, deslizam umas sobre as outras. A viscosidade (η) de um fluido não é mais do que a medida da fricção interna da sua moléculas e a fluidez é o recíproco da viscosidade.

Considerando a unidade de volume de um fluido constituído por um número infinito de moléculas lamelares sobrepostas, em que a lâmina ou camada inferior é fixa (plano de referência), a aplicação de uma força tangencial à lâmina superior provoca um movimento ou deslizamento da mesma na direcção da força aplicada. As lâminas sobrepostas deslizam umas sobre as outras manifestando deslocamentos relativos iguais, tendo como resultando um gradiente de

velocidade $\dot{\gamma} = dv/dy$, estabelecido perpendicularmente à direcção de deformação, onde v é a velocidade da lâmina que desliza e y é a distância da lâmina ao plano de referência. O gradiente de velocidade é denominado por taxa de deslizamento ou velocidade de corte (“Shear rate”) e é expresso em s^{-1} . A força tangencial aplicada é denominada por tensão de corte (τ) (“Stress”) e é medida em $dynes/cm^2$ ou $newtons/m^2$.

O comportamento reológico de um material que flui pode ser descrito pela relação entre a tensão aplicada e o deslizamento provocado pela mesma, $\tau = f(\dot{\gamma})$. A

maior parte dos fluidos líquidos obedece à relação linear $\tau = \eta \dot{\gamma}$, própria dos líquidos newtonianos. O coeficiente η é uma característica de todo e qualquer fluido e a viscosidade é expressa por $\eta = \tau / \dot{\gamma}$ e é medida em $dynes * cm^{-2} / s^{-1} = \text{poise}$. ou em PaS^{-1} .

Os fluidos, no que respeita à viscosidade, podem ser classificados como fluidos Newtonianos ou não-newtonianos (binghamiano). Na figura 2.9 estão representadas várias curvas de fluidez [Fonseca 2000].

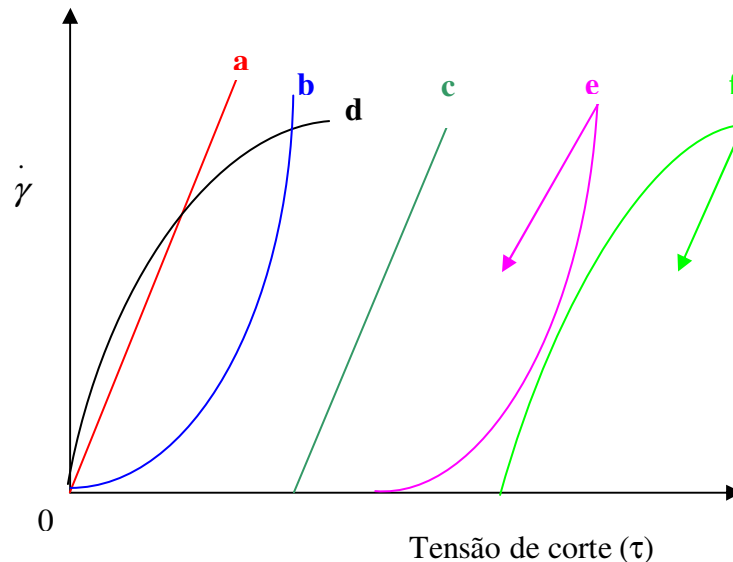


Figura 2.9 – Curvas de fluidez de vários sistemas: **a** – Fluido Newtoniano; **b** – Fluido Pseudoplástico; **c** – Fluido Binghamiano; **d** – Fluido Dilatante; **e** – Fluido Tixotrópico; **f** – Fluido anti-tixotrópico

Para os fluidos newtonianos, a tensão de corte (τ) é proporcional à velocidade de deformação ($\dot{\gamma}$), ou seja $\eta = (d\tau/d\dot{\gamma}) = \text{constante}$. Para os fluidos não-newtonianos, não existe esta proporcionalidade, e a viscosidade está dependente da tensão de deformação aplicada. Neste caso, a viscosidade aparente traduz o valor da tangente num ponto determinado da curva de tensão-velocidade de deformação. Dentro dos sistemas não-newtonianos, podemos ainda distinguir outros sistemas, de acordo com a resposta que estes apresentam a sucessivos aumentos da velocidade de deformação. Assim, podemos encontrar **sistemas dilatantes**, em que η aumenta com o aumento da velocidade de deformação, **sistemas pseudoplásticos** em que η diminui com o aumento da velocidade de

deformação. Nestes sistemas, mesmo para valores muito pequenos de tensão de corte, a velocidade de deformação é diferente de zero. No entanto, existem sistemas em que a velocidade de deformação é nula, para valores finitos da tensão de corte, e a velocidade de deformação só é diferente de zero quando a tensão de corte ultrapassar um valor mínimo, designado por **tensão de cedência**. Quando, a partir deste valor mínimo de tensão, existe uma proporcionalidade entre a tensão de corte e a velocidade de deformação, o sistema é designado por **binghamiano**. Este tipo de comportamento é puramente ideal, uma vez que, na realidade, os sistemas apresentam desvios a este comportamento, para valores reduzidos da velocidade de deformação, sendo, por isso, caracterizados pela intersecção do prolongamento da parte linear da curva com o eixo das tensões, a qual se designa por tensão de Bingham (τ_B).

Alguns sistemas, quando deixados em repouso durante algum tempo, evidenciam um aumento da viscosidade aparente. Porém, com o aumento da velocidade de corte, a viscosidade aparente diminui, em virtude da destruição parcial ou total da estrutura existente. Se após a agitação o sistema for novamente deixado em repouso, a estrutura reformar-se-á, originando um novo aumento da viscosidade aparente. Este comportamento designa-se por comportamento tixotrópico ou, por outras palavras, o sistema exibe **tixotropia** (fig. 2.9 – e). No entanto, existem sistemas com um comportamento oposto ao verificado nos sistemas tixotrópicos, onde se pode observar um aumento da viscosidade com o tempo de agitação. Este tipo de comportamento designa-se por **anti-tixotropia** ou **reopexia** (fig. 2.9 – f).

2.3.5 – Plasticidade

Define-se plasticidade como a capacidade de um material se deformar sem ruptura, quando sobre ele é exercida uma força e de manter essa mesma deformação, depois de cessar a aplicação dessa força.

A plasticidade de argilas e de pastas argilosas assume grande importância tecnológica, não só porque alguns dos processos de conformação utilizados na

indústria cerâmica, tais como extrusão, contramoldagem e modelação, dependem dela, mas também porque alguns defeitos que surgem no corpo cerâmico se atribuem a uma plasticidade inadequada.

Para apresentar comportamento plástico, uma argila ou uma pasta argilosa necessita de água, em quantidade tal que permita ser trabalhada sem que ocorra ruptura com a força aplicada.

Quando se aplica uma tensão (τ), até um valor de τ_0 (**tensão de cedência**), a uma pasta argilosa esta sofre deformação linear reversível (ϵ). Para tensões superiores a τ_0 , a pasta deforma-se irreversivelmente, ou seja, mantém a forma adquirida, quando é retirada a força ou quando se diminui a intensidade da mesma (Fig. 2.10) [Baptista 1992]. Se se continuar a aplicar a tensão sobre a pasta esta atinge a ruptura.

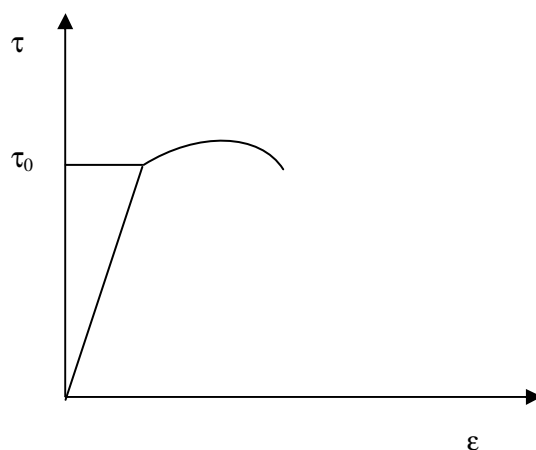


Figura 2.10 – Variação da deformação (ϵ) com a tensão aplicada (τ)

A água adicionada forma à volta das partículas de argila filmes com efeito lubrificante que facilitam o deslizamento das partículas umas sobre as outras, quando sobre elas é aplicada uma tensão. O comportamento plástico de uma argila é função da relação argila/ água. Assim, o aumento do teor em água baixa o ponto de cedência e aumenta a deformação sem ruptura. O teor óptimo de água é então função de um compromisso entre uma tensão de cedência baixa e a deformação.

A plasticidade pode ser influenciada e determinada por vários factores físicos e químicos, como a mineralogia, a distribuição dimensional das partículas, a forma das partículas dos minerais das argilas, o estado de agregação das partículas, em particular das dos minerais argilosos, a carga eléctrica dos cristais dos minerais argilosos, a natureza dos catiões de troca da argila, o grau de desfloculação-floculação das pastas argilosas e a presença de outros materiais, nomeadamente matéria orgânica (coloides orgânicos).

É comum referir que a presença da matéria orgânica promove um aumento de plasticidade, mas alguns autores realizaram testes de plasticidade a uma argila, antes e depois da remoção da matéria orgânica, e não verificaram diferenças nos resultados obtidos. A matéria orgânica pode funcionar como “cola” (promovendo a aderência e aumentando a coesão após a secagem) limitando a mobilidade das lamelas, influenciando assim negativamente a plasticidade [Ribeiro 2004].

Existem alguns métodos para medir a plasticidade de argilas ou pastas argilosas. Os mais conhecidos são os métodos de Pfefferkorn e Atterberg, nos quais o índice de plasticidade é dado pela percentagem de água que a pasta contém.

O método Pfefferkorn é um método muito simples e bastante utilizado pela indústria cerâmica. Consiste em deixar cair um peso padronizado (disco que cai de uma altura de 186 mm) sobre um cilindro de pasta de dimensões padronizadas (40 mm de altura e 33 mm de diâmetro), medindo de seguida a altura do cilindro deformado. Este ensaio é realizado sobre diversos provetes com diferentes teores em água. O índice de plasticidade de Pfefferkorn corresponde ao teor de água para o qual o factor de deformabilidade, definido como a razão entre a altura inicial e final do provete (h_0/h_f), tem o valor de 3,3.

No método de Atterberg, determina-se a percentagem de água, relativa à massa de argila seca, para a qual a consistência da pasta se torna demasiado baixa para ser moldável. O índice de plasticidade (**IP**) de Atterberg é dado pela diferença entre limite líquido (**LL**), correspondente ao teor de água acima do qual a pasta perde a consistência suficiente ou mínima para ser moldável, e o limite plástico (**LP**), valor mínimo do teor de água acima do qual a pasta passa a ser moldável (**IP = LL – LP**).

CAPÍTULO 3

Propriedades reológicas das barbotinas

3.1 – Conformação por enchimento “slip casting”

O processo de conformação utilizado pela indústria de louça sanitária é o enchimento (também designado por enchimento à lambugem ou *slip casting*). Este processo é hoje feito por duas vias: enchimento tradicional em moldes de gesso e enchimento sob pressão em moldes de gesso especial (média pressão) ou moldes de resina porosa (alta pressão). Apesar da enorme vantagem dos moldes de resina, o seu elevado preço (incompatível com a produção de pequenas séries) e a impossibilidade de conformar peças de muito elevada complexidade, justificam a predominância do enchimento tradicional nas empresas, embora persista a necessidade de aumentar a vida média dos moldes, por razões económicas e ambientais.

O processo de conformação realiza-se em seis etapas: enchimento do molde, formação de parede, vazamento, consolidação, desmoldagem e acabamento.

No processo de enchimento, a barbotina é vertida em moldes porosos. Estes absorvem a água constituinte das mesmas, e ao depositarem-se nas paredes do molde as partículas sólidas vão começando a formar a parede da peça que se deseja conformar, formando uma parede de partículas sólidas junto à parede do molde. A força motriz que permite o escoamento da água da barbotina para o molde pode ser devida à diferença de pressão criada pela sucção capilar do gesso (enchimento tradicional em moldes de gesso) ou pode ser criada artificialmente por aplicação de uma pressão hidrostática na suspensão (enchimento sob pressão).

Quando a peça adquire a espessura desejada (formação de parede), procede-se ao vazamento do excesso de barbotina do molde, produzindo-se assim peças ocas. A permanência da peça no molde, depois do vazamento da suspensão (consolidação da peça), é suficiente para que ela seque e endureça, o suficiente para que se destaque do molde (desmoldagem) e possa ser manuseada.

O mecanismo de formação de espessura de parede e as características do depósito formado dependem, essencialmente, das propriedades do molde (porosidade e distribuição dos tamanhos de poro), das propriedades das barbotinas (concentração de sólidos, distribuição de tamanhos e morfologia das partículas, natureza do líquido de suspensão, temperatura, viscosidade e tixotropia) e do tempo de permanência da barbotina no molde.

As propriedades reológicas da barbotina assumem uma grande importância no processo de enchimento, sendo por isso necessário garantir que as mesmas são cuidadosamente medidas e controladas, de forma a obter os melhores resultados. Os valores de viscosidade, tixotropia e densidade das barbotinas devem ser mantidos dentro de limites estreitos, e as alterações da viscosidade e tixotropia, ao longo do tempo, comportamento usualmente designado por envelhecimento, devem ser lentas e controláveis.

O comportamento reológico das barbotinas é afectado pelos seguintes factores [Klein 2005, Eördögh 2004, Özel 1999, Baptista 1992]:

- Composição química e mineral das matérias-primas;
- Distribuição do tamanho das partículas e forma das partículas;
- Densidade (concentração de sólidos);
- Natureza do meio líquido suspensor;
- Natureza e quantidade de desfloculante utilizado;
- Temperatura e velocidade de agitação das barbotinas.

Para uma melhor compreensão da influência dos factores anteriores nas propriedades reológicas da barbotina, torna-se necessário descrever sucintamente as interações que ocorrem no sistema complexo, argila-água.

Nas barbotinas, as partículas sólidas têm uma densidade superior à da água e por acção de forças externas, como a força da gravidade, por exemplo, as partículas de dimensões suficientes tendem a sedimentar, enquanto que as partículas de tamanhos suficientemente pequenos se mantêm em suspensão. Desta forma, a interacção entre as partículas de pequenas dimensões assume grande importância na estabilidade das barbotinas.

A natureza e a amplitude das forças entre as partículas, dependem da sua natureza mineralógica, do seu tamanho, da natureza do líquido suspensor, do pH e da força iónica do meio de dispersão. Estas forças são designadas por **forças de superfície** e podem ser de atracção ou de repulsão. O seu valor é função da distância entre as suas superfícies, e não da separação entre os seus centros. As forças de superfície entre duas partículas separadas por um fluido, são o resultado do balanço das forças entre todos os átomos, moléculas e iões presentes. As forças inter-atómicas são classificadas em [Baptista 1992, Fonseca 2000, Ferreira]:

- Forças de Coulomb – forças de longa distância;
- Forças de van der Waals – forças de longa distância à escala atómica e de curta distância à escala macroscópica;
- Forças de muito curta distância, associadas à permuta ou não de electrões (ligações covalentes, ligações hidrogénio e repulsão de Born).

Para além destas, têm sido identificadas outras forças entre partículas, tais como: forças estruturais, forças de solvatação, forças hidrofóbicas e forças capilares.

3.1.1 – Forças de Coulomb

A superfície das partículas pode adquirir carga eléctrica. A carga eléctrica

superficial pode ter várias origens, dependendo da natureza da partícula e do meio circundante. Para partículas dispersas em líquidos, as principais contribuições para a carga eléctrica são a ionização de grupos químicos superficiais e a adsorção diferencial de iões com cargas diferentes, a partir da solução. Nos minerais argilosos, a substituição isomórfica de iões da rede, com uma determinada valência, por outros iões de valências diferentes, também contribui para o aparecimento de carga à superfície das partículas [Ferreira]. A capacidade dos iões serem adsorvidos à superfície das partículas, depende da sua carga eléctrica e do seu volume, verificando-se, normalmente que: $H^+ > Al^{3+} > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$. As forças de Coulomb resultam da interacção entre cargas eléctricas superficiais.

Um sólido, quando é imerso num líquido polar como a água, adquire, normalmente, carga superficial, devido à adsorção ou desorção de iões. Se o pH for baixo, a superfície fica carregada positivamente; se for alto a superfície fica carregada negativamente. O *ponto isoeléctrico* (PIE), também designado por *ponto de carga nula*, é um valor de pH para o qual a carga eléctrica superficial é nula. O aparecimento da carga à superfície da partícula afecta a distribuição na região interfacial partícula-líquido. Os iões da solução com carga do mesmo sinal, designados por co-íões, são repelidos, enquanto que os iões com carga de sinal contrário, designados por contra-íões, são atraídos, formando uma espécie de condensador. Este sistema, tal como se descreveu, é conhecido por modelo da dupla camada eléctrica. A figura 3.1 representa de forma esquemática a dupla camada eléctrica [Fonseca 2000, Ferreira].

A dupla camada eléctrica pode considerar-se como sendo constituída por duas partes: a região mais interna, de espessura δ e que inclui os iões mais fortemente ligados á superfície, conhecida por camada de Stern, e a região mais externa, designada por camada difusa, na qual a distribuição dos iões é determinada pelo balanço entre as forças electrostáticas e a agitação térmica. Desta forma, o valor do potencial varia linearmente de um valor de Ψ_0 , junto da superfície da partícula, até Ψ_δ na camada de Stern. À medida que o afastamento a essa mesma

superfície aumenta, o valor do potencial varia exponencialmente até zero no interior da solução. O valor do potencial no plano de separação entre as duas camadas, plano de Stern, é conhecido por potencial de Stern, Ψ_δ .

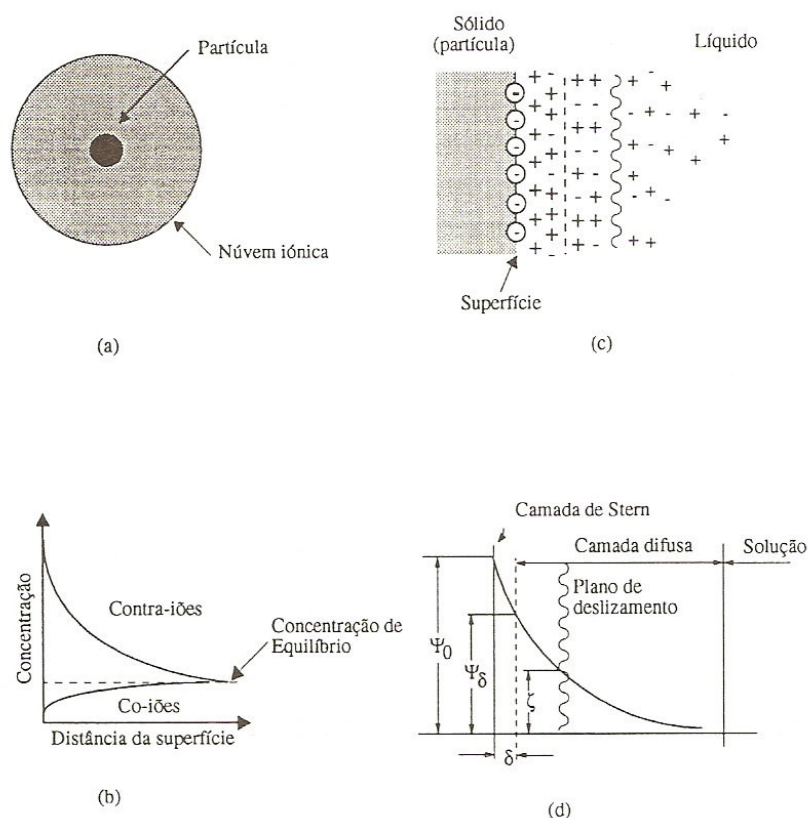


Figura 3.1 – Modelo esquemático da dupla camada eléctrica: (a) partícula esférica com nuvem iónica; (b) e (c) distribuição dos iões junto à superfície carregada, (d) dupla camada eléctrica, segundo Stern.

A carga eléctrica, o volume e o grau de solvatação dos iões que sofrem a acção da carga da superfície influenciam a espessura da camada eléctrica. Catiões de maior carga, menor volume e grau de solvatação, provocam uma queda mais rápida do potencial e portanto uma diminuição da espessura da camada.

3.1.2 – Forças de van der Waals

As forças de van der Waals incluem a que se estabelecem entre moléculas, englobando as forças de dispersão de London, as forças de orientação de Keesom e as de indução de Debye, as quais ocorrem nas seguintes situações [Ferreira, Fonseca 2000]:

- Dipolo induzido – dipolo induzido (forças de dispersão);
- Dipolo permanente – dipolo permanente (forças de orientação);
- Dipolo permanente – dipolo induzido (forças de indução).

Exceptuando os materiais muito polares, as forças de dispersão de London são as que mais contribuem para as forças de atracção de van der Waals. As interacções entre moléculas geram forças de alcance muito reduzido. No entanto, o seu carácter aditivo confere-lhe um alcance muito maior para conjuntos de moléculas, como é o caso das partículas de dimensão coloidal. A intensidade das forças de van der Waals diminui com o inverso da sexta potência da distância entre os átomos.

3.1.3 – Forças de muito curto alcance

Sempre que os átomos, moléculas ou superfícies se aproximam, de modo a que a distância entre elas seja muito pequena, ocorrem entre elas forças intensas, resultado da sobreposição das nuvens electrónicas dos átomos, e podem originar a formação de ligações químicas ou ligações de hidrogénio, que são fortes e de muito pequeno alcance. Nenhuma destas contribuições para as forças de superfície tem alcance superior a 0,1 ou 0,2 nm, pelo que podemos considerar como verdadeiras forças de contacto [Fonseca 2000, Ferreira]. Estas forças são altamente dependentes da natureza química das moléculas, ou das superfícies envolvidas, e têm efeitos indirectos importantes sobre algumas das forças de longo alcance.

A estabilidade das suspensões é basicamente determinada pelos dois tipos de forças referidos anteriormente, electrostáticas e de van der Waals, enquanto que as forças de muito curto alcance são determinantes na evolução dos sistemas, após ocorrer aglomeração.

3.2 – Estabilidade coloidal – Teoria DLVO

A estabilidade das suspensões coloidais está dependente da interacção total entre as suas partículas. Quando entre as partículas se estabelece uma forte repulsão, elas mantêm-se separadas e o sistema diz-se estável. Quando não existe repulsão, as partículas coagulam rapidamente. Na ausência de interacções electrostáticas, a principal causa da agregação das partículas coloidais é a existência de forças atractivas de van der Waals e hidrofóbicas. A estabilidade pode resultar da repulsão entre duplas camadas de partículas com carga do mesmo sinal. A variação do pH do meio suspensor, ou a adsorção de moléculas de substâncias tensoactivas ou poliméricas, origina alteração da carga de superfície das partículas, o que pode aumentar a estabilidade, ou provocar a desfloculação das suspensões [Ferreira].

A teoria DLVO, desenvolvida por Derjaguim e Landau, Verwey e Overbeek, procura explicar a estabilidade das suspensões coloidais. Baseia-se no pressuposto de que a energia total de interacção, entre partículas imersas num líquido polar, resulta da soma algébrica das contribuições electrostáticas e de van der Waals. A combinação de uma energia positiva (acção electrostática de repulsão), que varia exponencialmente com a distância entre partículas (quanto menor a distância, maior será a força de repulsão) e cujo alcance depende da força iónica do meio suspensor, e de uma energia negativa (acção de van der Waals de atracção), cujo valor varia com o inverso da sexta potência da distância entre as partículas (quanto menor a distância maior será a força de atracção), que não depende da força iónica do meio, dá origem a curvas esquematizadas na figura 3.2 [Fonseca 2000, Ferreira, Jafelicci 2007].

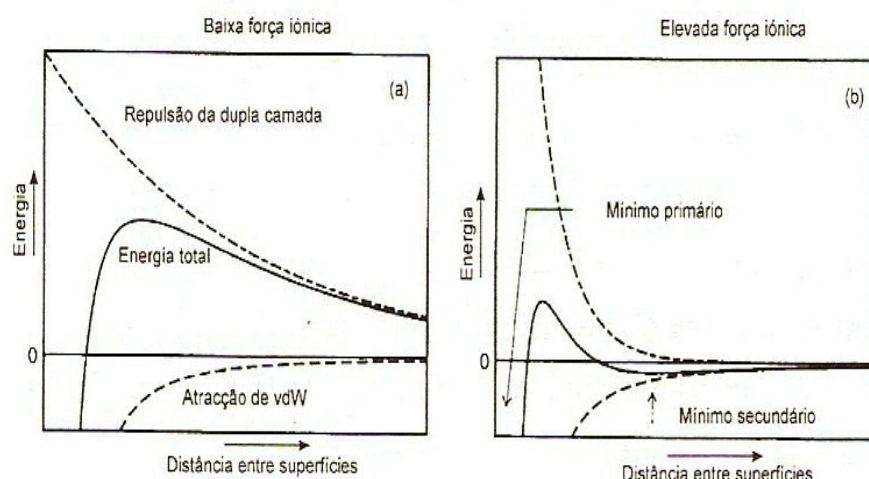


Figura 3.2 – Curvas de energia de interacção entre duas partículas com potencial de superfície constante: a) baixa força iónica; b) elevada força iónica

O perfil da curva de interacção total está dependente dos valores relativos das energias componentes e está intimamente relacionado com a possibilidade de coagulação das partículas.

Quando o potencial superficial das partículas é elevado e a força iónica do meio reduzida as forças repulsivas dominam a maiores distâncias e a curva de interacção apresenta uma barreira de energia, E_b , que se opõe à aproximação das partículas, mantendo-as suficientemente separadas para que as forças de atracção de van der Waals não se façam sentir, Fig. 3.2(a). Sempre que a altura da barreira de energia, E_b , for suficientemente elevada e consideravelmente superior à energia térmica das partículas, a possibilidade de estas coagularem será muito reduzida, originando uma suspensão estável ou desfloculada.

A altura da barreira de energia depende da densidade de carga superficial e da concentração de electrólito. O aumento da mesma leva a uma compressão da dupla camada eléctrica, facto que reduz o alcance da componente repulsiva e pode dar origem ao aparecimento de um mínimo secundário, que se for pouco profundo dá origem a uma coagulação facilmente reversível, como se mostra na figura 3.2(b). Sempre que as partículas possuírem energia cinética suficiente para transporem a barreira de energia, elas coagularão de forma irreversível à distancia de separação correspondente ao mínimo primário, formado pela

contribuição das interacções atractivas de curto alcance.

3.3 – Efeito da concentração de sólidos

A indústria de sanitários trabalha normalmente com densidades elevadas, da ordem de 1780-1830 g/l. Trata-se, pois, de suspensões densas, onde as interacções entre partículas assumem um papel importante no comportamento reológico.

Neste caso, e devido ao grande número de interacções por partícula, o tratamento quantitativo das forças entre partículas é praticamente impossível. No entanto, e como a natureza das forças entre partículas se mantém, é possível fazer um tratamento qualitativo.

Para compreender o comportamento deste tipo de suspensões é necessário recorrer ao conceito de **tamanho efectivo** e **tamanho de interacção** das partículas sólidas.

Cada partícula tem o seu tamanho, diâmetro para o caso de partículas esféricas ou comprimento para partículas não esféricas. Este tamanho, designado por tamanho efectivo, é uma característica da sua superfície externa. Como foi explicado nos pontos anteriores, as partículas interagem entre si devido às forças de superfície, ou seja, sentem a presença de outras, a uma distância que depende do alcance das forças (Figura 3.3) [Adaptado de Fonseca 2000].

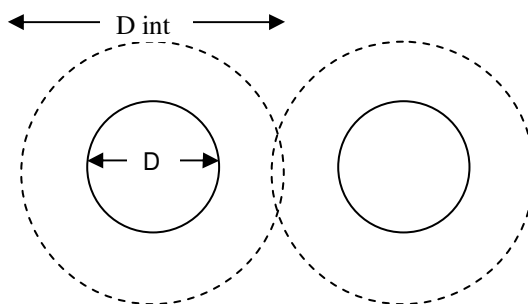


Figura 3.3 – Esquematização da interacção entre duas partículas com tamanho efectivo **D** e tamanho de interacção **D_{int}**.

O tamanho de interacção de cada partícula resulta do seu tamanho efectivo, mais duas vezes o alcance da força de interacção. O espaço ocupado por cada partícula pode ser caracterizado pelo seu volume efectivo e pelo seu volume de interacção.

O líquido puro, água, tem uma viscosidade inferior à viscosidade de um líquido contendo partículas em suspensão, uma vez que a presença das partículas causa alterações nas linhas de escoamento. A equação de Einstein (Equação 3.1) relaciona a viscosidade da suspensão η_s com a do meio suspensor η_0 , no caso de sistemas de concentrações volúmicas reduzidas de partículas [Fonseca 2000].

$$\eta_r = \eta_s/\eta_0 = (1+K\Phi) \quad \text{Eq. 3.1}$$

em que η_r é a viscosidade relativa, Φ é a fracção volúmica de partículas e K é uma constante de valor igual a 2,5, para partículas de forma esférica, e de valor superior a 2,5, para outras formas. Segundo esta equação, a viscosidade aumenta, sempre que a concentração de sólidos aumenta. No entanto, esta equação não considera as interacções hidrodinâmicas, e a viscosidade sobe mais rapidamente do que era previsto pela equação. Mais tarde, foram estabelecidas, de forma empírica, relações entre a viscosidade e a fracção volúmica de sólidos. Mooney, partindo de considerações geométricas, derivou uma expressão (Equação 3.2) aplicável a suspensões concentradas de partículas esféricas, na ausência de interacções mútuas.

$$\eta_r = \eta_s/\eta_0 = \exp [2,5\Phi(1-K\Phi)] \quad \text{Eq. 3.2}$$

em que K é um factor de aglomeração diferente da unidade e escolhido de modo a que a viscosidade seja infinita, quando a concentração de sólidos for tão elevada que provoque a obstrução mecânica do movimento do sistema, e representa o inverso da densidade relativa máxima Φ_m a que o sistema pode empacotar [Fonseca 2000].

A viscosidade de suspensões desfloculadas de quartzo foi descrita por Pivinskii (equação 3.3):

$$\eta_r = \eta_s/\eta_0 = \exp [1+K\Phi(1-\Phi/\Phi_c)]^2 \quad \text{Eq. 3.3}$$

em que K é um factor que se relaciona com a estrutura e Φ_c é o valor crítico da fracção volúmica de sólidos em suspensão.

A viscosidade das suspensões pode ser descrita pela equação derivada por Dougherty e Krieger (Equação 3.4), sempre que a interacção atractiva entre as partículas é anulada ou suplantada pelas forças de repulsão.

$$\eta_r = \eta_s/\eta_0 = (1-\Phi/\Phi_m)^{-K \Phi_m} \quad \text{Eq. 3.4}$$

em que K é o coeficiente de Einstein e Φ_m é a densidade relativa máxima [Fonseca 2000]. O aumento da concentração de sólidos implica uma alteração da viscosidade e do comportamento reológico das suspensões.

3.4 – Efeito da granularidade e da distribuição dimensional do grão

Na prática, verificamos que durante o processo de moagem efectuado por via húmida em moinhos, a viscosidade das suspensões aumenta com o tempo de moagem, devido ao aumento da fracção de finos, resultado da fragmentação das partículas e da destruição dos aglomerados, o que corresponde ao aumento da área de contacto do sólido com o líquido.

Em meio aquoso, as superfícies das partículas adsorvem moléculas de água bem como outras espécies presentes na solução, formando uma camada de espessura δ . A espessura da camada adsorvida depende das propriedades da superfície, nomeadamente do balanço do carácter hidrofóbico/hidrofílico. A formação desta camada leva a um aumento do volume associado a cada

partícula, que pode ser desprezado quando o raio das partículas é grande relativamente a δ , o mesmo não acontecendo quando estas grandezas são comparáveis (Equação 3.5)[Fonseca 2000, Ferreira]:

$$\Phi_{\text{efectivo}} = \Phi[1 + (\delta / r)]^3 \quad \text{Eq. 3.5}$$

em que Φ_{efectivo} representa a fracção de sólidos efectiva. Para uma dada concentração de sólidos, a viscosidade é tanto mais elevada quanto mais finas forem as partículas.

Quando o raio das partículas e a espessura da camada adsorvida forem da mesma ordem de grandeza, pode acontecer que o desenvolvimento de duplas camadas eléctricas espessas, ao contrário do que é usual, levem a uma aumento da viscosidade e origem floculação, devido a um aumento significativo do volume associado a cada partícula. Por outro lado, valores elevados de δ resultam em mínimos primários menos acentuados na curva de interacção total, e reduzem a velocidade de coagulação das partículas. De acordo com a equação 3.4, para o mesmo valor de Φ , a viscosidade relativa diminui com o aumento da densidade relativa máxima (Φ_m). A modificação da distribuição dimensional do grão leva a um aumento da densidade relativa máxima Φ_m . Nos espaços intersticiais de uma matriz monodispersa está alojada água, que se liberta quando aí se introduzem partículas de menores dimensões. Este facto contribui para a lubrificação do sistema e reduz a viscosidade para uma dada concentração de sólidos.

As equações anteriores só são aplicáveis a sistemas monodispersos. Roscoe partiu da equação de Einstein (Equação 3.1) e derivou uma equação aplicável a sistemas polidispersos (Equação 3.6) [Fonseca 2000, Ferreira]. Esta equação permite obter o valor mínimo de viscosidade, para cada valor da concentração de sólidos.

$$\eta_r = \eta_s / \eta_0 = (1 + \Phi)^{-2.5} \quad \text{Eq. 3.6}$$

3.5 – Efeito dos desfloculantes

Os desfloculantes são substâncias usualmente utilizadas para aumentar a fluidez e estabilizar as suspensões, através do desenvolvimento de forças repulsivas entre as partículas. Estas substâncias elevam o potencial electrostático repulsivo entre as partículas, por deslocação do ponto isoeléctrico e/ou criação de uma barreira estérea entre elas [Ferreira, Fonseca 2000]. Ao separarem as partículas aglomeradas, permitem a libertação do líquido suspensor, o qual contribui para aumentar a fluidez. O comportamento de partículas de caulinite, em meio aquoso, está representado na figura 3.4 [Fonseca 2000].

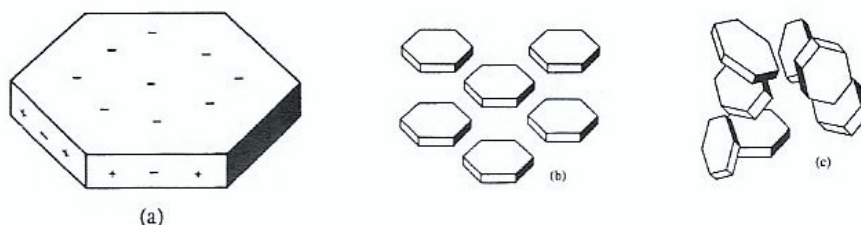


Figura 3.4 – Partículas de caulinite em meio aquoso: a) distribuição de carga numa partícula; b) suspensão desfloculada com $\text{pH} > \text{pI}$ dos bordos; c) suspensão desfloculada com $\text{pH} < \text{pI}$ dos bordos.

As partículas de caulinite apresentam carga eléctrica negativa nas faces basais e nas faces dos bordos a carga pode ser positiva ou negativa, dependendo do valor do pH do meio suspensor. Se o pH for inferior ao ponto isoeléctrico, as faces dos bordos apresentam carga positiva, o que gera atracção electrostática entre os bordos e as bases, dando lugar á formação de agregados de grande volume, que retêm no seu interior grandes quantidades de líquido suspensor. Neste caso, a suspensão apresenta uma viscosidade elevada e necessita de grandes quantidades de água para poder fluir. Quando o pH é superior ao ponto isoeléctrico, as bases e os bordos das partículas apresentam carga negativa, criando um efeito de repulsão electrostática entre elas, originando suspensões

com viscosidade e tixotropia baixas.

Quando se adiciona desfloculante a uma suspensão de partículas que se atraem mutuamente, ele inverte a natureza das forças de interação e provoca uma redução progressiva do estado de agregação. A viscosidade aparente vai diminuindo com adições sucessivas de desfloculante, até se atingir um valor mínimo. Adições posteriores conduzem, em muitos casos, a uma nova subida da viscosidade aparente, por efeito de reaglomeração, associada ao aumento da força iónica do meio (Figura 3.5).

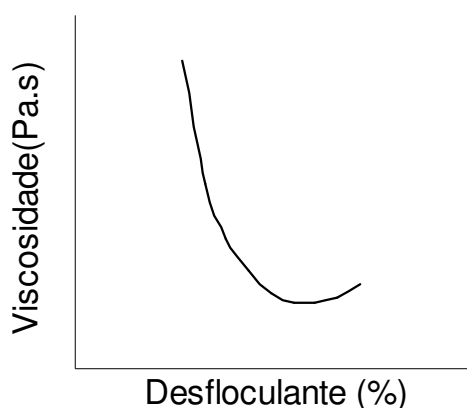


Figura 3.5 – Curva de desfloculação de uma argila nacional

O valor óptimo de desfloculação é um ponto em que ainda se tem uma certa viscosidade e tixotropia na suspensão. Nos processos de enchimento, a existência de tixotropia é favorável, desde que não seja muito elevada. A tixotropia mantém a homogeneidade da suspensão, evitando que as partículas dos componentes não-argilosos depositem. Além disso, ela influencia a textura do depósito formado nas paredes do molde, mantendo a sua homogeneidade composicional. Essa textura diminui a resistência à passagem da água, através do depósito formado. Se assim não fosse, no depósito inicial as partículas depositar-se-iam paralelamente à superfície do molde, formando uma película muito compacta e quase impermeável que diminuiria a velocidade de passagem da água, tornando muito demorado o processo de formação de parede. Neste

caso, a peça obtida apresenta espessura e resistência mecânica reduzidas, bem como retracção reduzida, devido à elevada compacidade do depósito, tornando difícil a etapa de desmoldagem

A tixotropia das suspensões é avaliada deixando-as repousar durante um determinado tempo fixo, após o qual se realiza nova medida de viscosidade. A diferença obtida entre o valor de viscosidade após agitação e o valor após repouso, traduz o efeito da tixotropia.

Na indústria cerâmica os desfloculantes mais vulgarmente utilizados são o carbonato de sódio e o silicato de sódio, não só por serem relativamente baratos, mas também porque precipitam, na forma de carbonato e silicato de cálcio, os iões Ca^{2+} adsorvidos na dupla camada eléctrica, permitindo que os seus lugares sejam ocupados por iões de Na^+ , o que, pelo que se disse anteriormente, leva a um aumento da barreira de energia de repulsão electrostática e à promoção da desfloculação. Além disso, estes iões também são adsorvidos nas superfícies dos bordos, diminuindo o ponto isoeléctrico destas superfícies, o que leva ao aparecimento de cargas negativas nessas superfícies, causando repulsão entre as partículas. A indústria de louça sanitária, além do silicato e do carbonato de sódio, utiliza também o carbonato de bário, para controlar os sais solúveis presentes nas barbotinas [WBB Minerals]. O carbonato de bário reage lentamente com o sulfatão em solução, precipitando sulfato de bário, que não interfere com o comportamento reológico da barbotina. Por se tratar de uma reacção lenta, é conveniente que as barbotinas fiquem a estabilizar pelo menos 24 horas. Após este período de tempo, as propriedades reológicas das barbotinas devem ser corrigidas, com adição de desfloculante, antes de serem colocadas na produção.

Para além destes desfloculantes, existem outros, como os polifosfatos e os poliacrilatos. Os polifosfatos não são muito indicados para a desfloculação de barbotinas de enchimento, uma vez que reagem com iões de cálcio do gesso, originando a formação de precipitados insolúveis no interior dos capilares, causando a sua obstrução. Os poliacrilatos de sódio e amónio são muito eficazes na desfloculação, têm um efeito mais rápido e a viscosidade mínima obtida mantém-se por um período mais longo do que o obtido com o silicato [Kohut

1992, Flôr 2004]. A sua acção é atribuída à adsorção de cadeias de poli-íons e ao desenvolvimento de um potencial repulsivo de natureza electrostática ou estérica, ou simplesmente electroestérica [Fonseca 2000].

Estudos realizados mostraram que a combinação de desfloculantes como silicato, carbonato e tripolifosfato de sódio, melhoram as propriedades reológicas das barbotinas de porcelana e permitem utilizar maior concentração de sólidos na suspensão, o que reduz o consumo energético no processo de secagem [Staneva 1996].

O controlo da viscosidade e da tixotropia é feito recorrendo, normalmente, a instrumentos simples. A taça Ford, o viscosímetro de torção Gallenkamp e o viscosímetro Brookfield são os mais utilizados.

A taça Ford é constituída por um recipiente cilíndrico, terminado por um cone, rematado no vértice por um furo calibrado. A barbotina é aí vertida, medindo-se o seu tempo de escoamento, que pode ser expresso em segundos ou em graus Engler (quociente entre o tempo de escoamento da suspensão e o tempo de escoamento de igual volume de água, à mesma temperatura). O diâmetro do furo de escoamento é variável, sendo mais comum o de 4mm (taça Ford nº4).

O viscosímetro de torção Gallenkamp é constituído por um cilindro suspenso na extremidade de um fio de aço de pequena secção, o qual também suporta, na mesma extremidade, um volante de aço, com certa massa. Apenas o cilindro é imerso na suspensão e é a sua superfície que interacciona com a suspensão. A outra extremidade do fio de aço encontra-se fixa. A energia necessária para movimentar o cilindro e o volante resulta de uma deformação do fio, por torção a 360°. Quando mergulhado na suspensão, o cilindro roda 360° + X, devido à interacção do cilindro com a suspensão que tende a contrariar o movimento. O valor X é lido em graus (X°) e corresponde ao valor da viscosidade. Neste dispositivo, a velocidade de corte a que a suspensão é submetida é variável.

O viscosímetro Brookfield opera a velocidade de corte constante, sendo esta a sua grande vantagem, uma vez que nos sistemas industriais correntes a viscosidade depende da velocidade de corte. O dispositivo mergulhado na suspensão roda sempre á velocidade imposta, independentemente da

viscosidade da mesma.

3.6 – Efeito da composição mineralógica

A composição mineralógica e química dos sólidos presentes também influencia o comportamento reológico das barbotinas. Do ponto de vista reológico, os sólidos presentes numa suspensão podem ser grosseiramente classificados em fracção argilosa, fracção inerte e fracção solúvel. A fracção inerte, que inclui os feldspatos, o quartzo, o silicato de zircónio ou a alumina, é praticamente insolúvel em água, e intervêm na reologia das barbotinas apenas como número de partículas por unidade de volume. Os seus componentes apresentam uma elevada superfície específica devido à moagem a que são sujeitos [SACMI 2001]. O material solúvel é constituído pelos sais de metais alcalinos e alcalino-terrosos presentes nas matérias primas, e geram espécies como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , etc., em solução, o que contribui para a diminuição do potencial zeta existente e consequente diminuição da força repulsiva entre as partículas.

A matéria orgânica presente nas matérias-primas argilosas varia não só na quantidade presente mas também na sua resposta aos desfloculantes utilizados. A matéria orgânica presente, primariamente lenhite, necessita de ser transformada em coloides orgânicos efectivos, o que normalmente é conseguido com a adição do carbonato de sódio. As argilas com elevada percentagem de matéria orgânica apresentam alterações bruscas na viscosidade ao longo do tempo, isto é por envelhecimento. As argilas que contêm menor percentagem de matéria orgânica são menos afectadas pelo envelhecimento [Phelps 1959, Kelly 1998, SACMI 2001, Eördögh 2004, Stentiford 2006].

3.7 – Efeito da temperatura e da velocidade e tempo de agitação

A temperatura influencia directamente a fluidez das barbotinas. O aumento da temperatura conduz à diminuição da viscosidade e a uma maior fluidez.

A velocidade e o tempo de agitação também influenciam a viscosidade e a

tixotropia. Esta influência é mais sentida quando a barbotina está fria, visto que durante a agitação a barbotina sofre um aumento de temperatura [SACMI 2001, Amorim 2001, Eördögh 2004].

CAPÍTULO 4

Caracterização das matérias-primas (argilas)

As argilas, envolvidas neste projecto foram submetidas a ensaios de caracterização química, física, mineralógica e reológica. Conjuntamente com as argilas em estudo, foram também caracterizadas duas argilas estrangeiras que são actualmente utilizadas pela indústria de sanitário, e que serviram como padrão de referência (Padrão 1 e Padrão 2). As técnicas de caracterização utilizadas são descritas de forma resumida, uma vez que são muito conhecidas e utilizadas no processo de caracterização de matérias-primas para utilização na indústria cerâmica.

4.1 - Procedimento experimental

4.1.1 - Caracterização química das argilas

A caracterização química permitiu identificar e quantificar os elementos maiores e menores presentes nas argilas (expressos em termos ponderais dos respectivos óxidos), teor de carbono, sulfatos e sais solúveis. As argilas devem possuir baixa concentração de carbono (inferior a 2%) e também de sulfatos e sais solúveis, porque estes elementos tornam instáveis as propriedades reológicas das barbotinas, dificultam a sua desfloculação e originam a libertação de gases, durante a cozedura.

As análises químicas quantitativas foram efectuadas por espectrofotometria de plasma por acoplamento induzido (sigla Inglesa ICP-OES) e por fluorescência de raios-X (FRX), num laboratório canadiano. Na técnica de fluorescência de raios-X, os elementos presentes numa amostra são excitados, fazendo incidir na mesma um feixe policromático de raios-X. As radiações emitidas pelos elementos presentes são dispersas por cristais monocromadores de forma a serem captadas em detectores tipo. A concentração de cada elemento é determinada comparando a intensidade da linha característica e a intensidade da mesma linha numa amostra padrão que contém o elemento em análise com concentração conhecida.

Os pormenores destas técnicas, bem como os seus fundamentos teóricos, podem ser encontrados em várias referências bibliográficas [Thompson 1983, Bennett 1992, Ramsey 1995, Ewing 1997, Dean 1997, Boss 1997, Buhrke 1998].

4.1.2.- Caracterização física das argilas

As argilas foram dispersas em água (quantidade suficiente para obter uma densidade de 1,2 a 1,3 kg/l) com a ajuda de um agitador mecânico eléctrico, até diluição completa. As barbotinas obtidas foram vertidas em placas de gesso para eliminar a água em excesso de forma a obter uma pasta plástica. Esta pasta plástica foi extrudida numa pequena extrusora existente no laboratório da Mota Soluções Cerâmicas, por forma a obter provetes cilíndricos com diâmetros de 5 e 8 mm e com 150 mm de comprimento.

As propriedades avaliadas na caracterização física das argilas foram retracção linear (verde-seco, seco-cozido) e resistência mecânica à flexão em seco, utilizando provetes de 8mm de diâmetro, a resistência mecânica à flexão, a absorção de água e perda ao rubro em cozido (1220°C), utilizando os provetes de 5 mm de diâmetro. A distribuição dimensional do grão e a superfície específica do material seco também foram avaliadas.

Os ensaios de resistência à flexão foram realizados num tensómetro existente na Mota Soluções Cerâmicas, modelo Bending Strength Tester 401 da Netzsch. Os ensaios foram efectuados com uma velocidade de aplicação da carga de 2 N/s para provetes secos, e 4 N/s para provetes cozidos, com uma distância de 10 cm entre apoios

4.1.2.1 - Superfície específica

A superfície específica foi determinada pelo método de B.E.T. (Brunauer-Emmet-Teller), que consiste em fazer passar um fluxo de gás (mistura de azoto e hélio) sobre a amostra que se pretende analisar, a uma temperatura próxima do ponto de ebulição do azoto (77,35 K). As partículas da amostra adsorvem à sua superfície uma camada monomolecular de azoto. Pela equação matemática de B.E.T (Equação 4.1) determina-se o volume de azoto adsorvido à superfície de cada partícula:

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V_{ads} \times [1 - (P/P_0)]} = \frac{1}{V_m \times C} - \frac{(C - 1)}{V_m \times C} \times \frac{P}{P_0} \quad \text{Equação 4.1}$$

em que:

P – pressão a que ocorre o ensaio;

P₀ – pressão de vapor de saturação;

V_{ads} – volume de gás adsorvido à pressão P;

V_m – volume necessário para formar a monocamada.

Sabendo o valor de V_m e a área ocupada por cada molécula, pode calcular-se a superfície específica [Jouenne 1979].

Este ensaio foi realizado num equipamento Micromeritics-gemini 2370 V5, existente no Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro.

4.1.2.2 - Análise granulométrica

A avaliação da distribuição dimensional do grão foi efectuada no laboratório da Mota Soluções Cerâmicas, utilizando para o efeito um aparelho designado por Mastersizer 2000, que se baseia no princípio da difracção de raios laser. A descrição detalhada desta técnica remete para bibliografia apropriada [Mastersizer 2000]. Esta técnica não é a mais indicada, uma vez que assume que todas as partículas são esféricas, o que não se verifica na realidade, uma vez que a maior parte das partículas têm hábito lamelar.

De cada barbotina foi retirada uma quantidade representativa para cálculo de resíduo aos peneiros de 125, 63 e 45 μm .

4.1.2.3 - Retracção linear

Durante a secagem das peças conformadas, ocorre a libertação de água por evaporação, levando a uma diminuição do volume das mesmas. Esta variação, expressa em percentagem, designa-se por retracção linear verde -seco, $\%R_{v-s}$ e pode ser calculada pela seguinte expressão:

$$\% R_{v-s} = (L_v - L_s) \times 100 / L_v \quad \text{Equação 4.2}$$

em que:

R_{v-s} – Retracção linear verde – seco;

L_v – Dimensão da peça em verde (cm);

L_s – Dimensão da peça em seco (cm);

Durante a cozedura, ocorre a formação de fases líquidas que preenchem os espaços vazios e promovem a aproximação das partículas. Esta aproximação leva a uma diminuição da porosidade e, por consequência, á redução do tamanho das peças. Esta redução, se referida ao tamanho inicial seco, designa-se por retracção linear seco-cozido ($\%R_{s-c}$) e calcula-se do seguinte modo (equação 4.3):

$$\% R_{s-c} = (L_s - L_c) \times 100 / L_s \quad \text{Equação 4.3}$$

em que:

R_{s-c} – Retracção linear seco - cozido;

L_s – Dimensão da peça em seco (cm);

L_c – Dimensão da peça em cozido (cm).

A retracção linear total (R_{total}) permite quantificar a contracção que a peça sofre durante o processo de secagem e cozedura; é expressa em percentagem e é calculada pela equação 4.4.

$$\% R_{total} = (L_v - L_c) \times 100 / L_v \quad \text{Equação 4.4}$$

em que:

R_{total} – Retracção total (%);

L_v – Dimensão da peça em verde (cm);

L_c – Dimensão da peça em cozido (cm).

4.1.2.4 – Resistência mecânica

O material cerâmico seco tem uma força de coesão normalmente inferior ao cozido. Durante a cozedura ocorre modificação das fases cristalinas presentes na argila. Com o aumento da temperatura ocorrem reacções químicas que originam formação de novas fases cristalinas e fusões parciais, que levam à consolidação do material através da formação de uma estrutura que se torna rígida durante o processo de arrefecimento e com maior resistência mecânica (RM) que o material seco. A resistência mecânica avaliada pelo Módulo de Rotura à Flexão, é expressa em kgf/cm^2 ou MPa, e pode ser calculada pela equação 4.5.

$$MR = (3 \cdot F \cdot L) / (2 \cdot b \cdot h^2) \quad \text{Equação 4.5}$$

em que:

MR – Módulo de rotura à flexão (kgf/cm^2 ou MPa);

F – Força de ruptura (kgf ou N);

L – Distância entre apoios (cm ou m);

b – Comprimento da peça (cm ou m);

h – espessura medida na secção de ruptura (cm ou m).

4.1.2.5 - Absorção de água

A absorção de água do produto cerâmico é um parâmetro utilizado para medir a porosidade aberta e avaliar a vitrificação do material. A absorção de água é definida como o ganho em peso, expresso em percentagem (%AA), que a peça apresenta quando é introduzida em água a ferver durante um período de duas horas, sendo de seguida arrefecida no mesmo banho, durante duas horas. A absorção de água pode ser calculada pela equação 4.6.

$$\%AA = (Pa - Ps) \times 100 / Ps \quad \text{Equação 4.6}$$

em que:

AA – Absorção de água (%);

Pa – Massa do corpo de prova húmido (g);

Ps – Massa do corpo de prova seco (g).

4.1.2.6 – Perda ao rubro

Durante o processo de cozedura, ocorre a combustão da matéria orgânica e a decomposição de certos minerais, tais como carbonatos (calcite, dolomite e gesso), sulfatos e minerais argilosos, com emissão de voláteis tais como CO₂, SO₃, H₂O. Estas transformações, no seu conjunto, dão origem a uma diminuição do peso inicial da amostra. Quando o aquecimento se processa até à temperatura máxima de 1220°C, no caso da louça sanitária e seguindo um ciclo de aquecimento de 9,7 °C/min, esta perda de massa é designada por Perda ao Rubro (PR) e é expressa em percentagem do peso inicial:

$$\%PR = (Ps - Pc) \times 100 / Ps \quad \text{Equação 4.7}$$

em que:

PR – Perda ao rubro;

Ps – Massa do corpo de prova seco (g);

Pa – Massa do corpo de prova cozido (g).

4.1.3 Caracterização mineralógica das argilas

A caracterização mineralógica foi realizada por difracção de raios-X (DRX) utilizando um difractómetro Rigaku, existente no Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro.

A difractometria de raios-X é uma técnica não destrutiva que é muito utilizada para caracterizar amostras cristalinas na forma de pó ou de agregado sedimentado, com orientações preferenciais dos cristais. Os raios-X utilizados para a difracção são ondas electromagnéticas, com comprimentos de onda entre 0,05 e 0,25 nm, aproximadamente iguais às distâncias entre os planos atómicos dos sólidos cristalinos [Cullity 1967, Smith 1990, Marfunin 1995]. Os ensaios foram realizados à velocidade de 5º/min, entre 4 a 80º(2θ).

4.1.4 Caracterização reológica

No processo de enchimento, as propriedades das barbotinas devem ser cuidadosamente medidas e controladas, de forma a obter os melhores resultados. Assim sendo, os valores de viscosidade, tixotropia e densidade devem ser

mantidos dentro de limites estreitos. As alterações, ao longo do tempo (envelhecimento), da viscosidade e da tixotropia devem ser lentas e controláveis.

Para proceder á caracterização reológica, uma quantidade representativa de cada matéria-prima foi colocada a secar em estufa até se obter uma humidade inferior a 5%. As matérias-primas foram fragmentadas e moídas com auxílio de um moinho de martelos, para se obter uma amostra mais homogénea, uma vez que as amostras fornecidas continham torrões de grandes dimensões.

Para cada matéria-prima foi efectuada uma curva de desfloculação, de forma a determinar qual a percentagem máxima de sólidos (também designada por *casting concentration*) suportada por cada uma, para uma viscosidade mínima de 500 cP. Estas curvas foram obtidas, a partir dos valores de viscosidade medidos com um viscosímetro Brookfield, utilizando uma velocidade de rotação de 50 rpm e o *spindle* nº4. Os desfloculantes utilizados foram o carbonato de sódio e o silicato de sódio (relação de 1:3 ponderal), vulgarmente utilizados na indústria de sanitários, estimando-se em 0,6 % a quantidade máxima de desfloculante, necessária para cada matéria-prima. A utilização conjunta destes dois desfloculantes permite obter barbotinas com elevada fluidez e tixotropia apropriada, uma vez que o silicato de sódio permite obter barbotinas de elevada fluidez com tixotropia baixa e o carbonato de sódio origina barbotinas de baixa fluidez mas com tixotropia mais elevada.

Tendo em conta a percentagem máxima de sólidos obtida para cada matéria-prima, prepararam-se novas barbotinas que se desflocularam até uma viscosidade de 700 cP. Obtido este valor, o viscosímetro foi posto a rodar a uma velocidade de 2 rpm durante 60 minutos, ao longo dos quais foram feitas várias leituras de viscosidade e com as quais se construiu uma curva designada como curva V60. Esta curva permite fazer avaliação da evolução da tixotropia de cada matéria-prima, ao longo do tempo [WBB Minerals, Stentiford 2006].

4.2 – Resultados e discussão

4.2.1 – Caracterização das argilas

4.2.1.1 – Caracterização química das argilas

A tabela 4.1 apresenta a composição química, em termos de elementos maiores e menores das matérias-primas em estudo. A sílica e a alumina são os principais constituintes, somando de 81 a 83 % em peso do total das argilas estudadas. As argilas A11, A12 e A17 apresentam uma percentagem da soma Na_2O e K_2O superior à apresentada pelas argilas padrão. O teor de carbono orgânico, presente nas argilas A15, A14 e A17, é semelhante ao apresentado pelas argilas padrão, sendo mais baixo nas restantes argilas. É de salientar que as argilas A5, A6 e A 12 apresentam teores de carbono muito baixos (0,09–0,16 %), quando comparados com os obtidos para as argilas padrão, o que significa que estas argilas irão apresentar baixa percentagem de perda ao rubro e, eventualmente, também baixa resistência mecânica. As argilas A11, A12 e A17 apresentam maiores teores de Na_2O e K_2O (actuam como fundentes durante a sinterização) do que os apresentados pelas argilas padrão, indicando tratar-se de argilas que formam mais facilmente fase líquida, às temperaturas de cozedura correntemente usadas.

Na tabela 4.2, estão apresentados os teores de sais solúveis presentes em cada matéria-prima (mg/kg). Para as argilas A10, A16, A17 e A18 não se efectuou esta caracterização, porque as mesmas não desflocularam, motivo pelo qual foram eliminadas.

É possível observar que as argilas A1, A2, A14, A15 e A19 contêm teores elevados de sulfato, facto que nos indica, pelo que já foi exposto no capítulo 3, que são argilas que apresentam maiores dificuldades na desfloculação.

Tabela 4.1 – Composição química das argilas utilizadas, expressa por % em peso

	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	TiO₂	MgO	CaO	Na₂O + K₂O	C	PR
Padrão 1	53,53	28,16	1,20	1,00	0,35	0,25	2,21	2,16	13,20
Padrão 2	56,73	26,01	1,01	1,22	0,41	0,21	2,15	1,95	11,25
A 1	53,53	29,55	1,49	0,73	0,32	0,08	1,57	1,09	12,70
A 2	52,52	30,15	1,48	0,64	0,37	0,12	1,71	1,05	12,81
A 3	55,19	28,20	1,68	0,84	0,83	0,15	1,66	0,64	11,31
A 4	51,39	31,62	1,42	0,70	0,45	0,18	1,67	0,29	12,14
A 5	55,47	28,78	1,49	0,67	0,34	0,11	1,66	0,16	10,66
A 6	64,14	22,91	1,12	0,79	0,29	0,14	1,67	0,12	8,34
A 7	61,13	23,49	1,75	0,84	0,55	0,16	1,74	0,33	9,51
A 8	54,31	29,02	1,79	0,81	0,42	0,15	1,74	0,64	11,70
A 9	53,10	30,78	1,41	0,65	0,35	0,13	1,84	0,22	11,70
A 10	56,38	25,52	1,96	0,99	0,7	0,26	1,82	0,47	11,61
A 11	63,01	22,16	1,51	1,05	0,6	0,28	2,85	0,22	7,92
A 12	66,08	19,62	2,49	0,94	0,49	0,13	2,62	0,09	7,43
A 13	50,98	29,37	2,07	1,08	0,78	0,40	1,31	0,40	13,19
A 14	51,78	26,72	3,01	0,77	0,88	0,20	2,15	1,76	13,95
A 15	50,42	28,42	1,89	0,63	0,65	0,19	1,44	2,27	15,54
A 16	54,39	28,22	2,11	0,58	0,59	0,22	1,96	0,14	11,27
A 17	57,69	23,45	1,68	1,29	0,91	0,31	2,56	1,75	11,51
A 18	50,39	29,89	2,32	0,57	0,84	0,27	1,95	0,71	13,47
A 19	57,08	25,69	1,93	1,03	0,65	0,23	1,68	0,64	11,56

Tabela 4.2 – Teores de sais solúveis (mg/Kg) presentes nas argilas utilizadas

	Ca^{2+}	K^+	Mg^{2+}	Na^+	Cl^-	SO_4^{2-}
Padrão 1	28,3	258,8	42,2	380,9	181	361,5
Padrão 2	26,4	220,1	30,3	378,6	101	630,6
A 1	123,4	36,8	172,6	50,9	7	1471,5
A 2	305,7	45,4	266,9	53,3	12	2581,8
A 3	9,7	27,7	16,2	42,6	23	234,2
A 4	3,4	12,3	4,7	34,9	25	111,5
A 5	5,1	10,2	5,9	28,4	21	115,8
A 6	3,1	8,1	3,4	25,2	14	91,4
A 7	2,0	10,5	2,5	29,2	39	92,1
A 8	6,2	27,1	10,3	46,3	36	177,6
A 9	12,8	15,9	13,1	36,7	12	151,3
A 11	12,4	59,7	22,4	53,5	85	124,8
A 12	2,4	13,2	3,4	30,9	20	98,9
A 13	13,1	27,9	21,1	109,8	17	383,1
A 14	187,9	89,8	278,1	263,2	128	2691,9
A 15	123,7	82,4	183,7	139,1	34	1753,5
A 19	87,2	57,3	141,3	64,4	15	1273,2

4.2.1.2 – Caracterização física das argilas

Na tabela 4.3 estão apresentados os valores obtidos para a superfície específica de cada matéria-prima. É de salientar que as argilas A13, A15 e A19, apresentam elevada superfície específica, ou seja, são argilas que apresentam uma granularidade mais fina, o que está de acordo com os dados da tabela 4.4, onde se pode verificar que estas argilas apresentam uma elevada percentagem de partículas com d.e.e. (diâmetro esférico equivalente) inferior a 2 μm . Embora apresentem baixos teores de sódio e potássio (tabela 4.1), a elevada superfície específica e o reduzido tamanho médio das partículas indicam que são mais reactivas na cozedura, com potencialidades para conduzir a valores menores de absorção de água e valores maiores de resistência mecânica. Pela análise da tabela 4.5, onde estão apresentados os resultados obtidos na caracterização física das matérias-primas, podemos verificar que as argilas A13, A15 e A19 apresentam valores de absorção de água inferiores a 0,8%. Estas argilas apresentam também resistência mecânica, em cru e cozido, superior a 130 e 1100 kgf/cm^2 , respectivamente. Estes são valores bastante elevados, se comparados com os da amostra padrão, que atingem um máximo de 100 kgf/cm^2 em cru e 900 kgf/cm^2 em cozido (Padrão 2). Também se salienta que a argila A11 apresenta absorção de água igual a 0%, apesar de possuir uma superfície específica mais baixa do que as argilas anteriores. Isto deve-se ao facto de ser uma argila ilítica, como se pode verificar na figura 4.3 e tabela 4.1, que por ser uma mica potássica actua como fundente durante a sinterização. A argila A12, apesar de apresentar teores de sódio e potássio superiores aos apresentados pelas amostras padrão, tem uma absorção de água superior, por se tratar de uma argila com partículas mais grossas (baixa percentagem de partícula com d.e.e. < 2 μm) (Tabela 4.4).

A análise da tabela 4.6 indica que as argilas A2, A6, A 13 A14 e A19 apresentam resíduos elevados no peneiro de 125 μm de abertura de malha.

Tabela 4.3 – Superfície específica (em m²/g) das argilas utilizadas

	Superfície específica (m²/g)
Padrão 1	21,19
Padrão 2	19,61
A 1	22,00
A 2	19,64
A 3	21,52
A 4	20,97
A 5	18,30
A 6	12,78
A 7	25,69
A 8	22,43
A 9	20,01
A 11	23,51
A 12	21,01
A 13	35,24
A 14	15,27
A 15	37,54
A 19	34,01

Tabela 4.4 – Percentagem (volume) de argila com tamanho médio de partícula inferior ao a 1 μm e a 2 μm

	1 μm	2 μm
Padrão 1	12,71	27,31
Padrão 2	14,03	27,73
A 1	6,29	14,60
A 2	5,75	15,12
A 3	7,43	17,77
A 4	9,32	21,00
A 5	5,08	12,39
A 6	4,40	10,48
A 7	6,63	14,88
A 8	2,90	15,89
A 9	7,40	17,63
A 11	7,92	17,25
A 12	3,47	10,53
A 13	20,53	34,41
A 14	6,86	19,93
A 15	19,69	34,96
A 19	18,78	29,12

Tabela 4.5 – Propriedades físicas das argilas

	Ret v-s (%)	Ret s-c (%)	Ret total (%)	MR (kgf/cm ²)		% AA (1220°C)	% PR (1220°C)
				Seco	Cozido (1220°C)		
Padrão 1	5,15	8,42	13,14	82	677	1,47	11,83
Padrão 2	5,09	7,85	12,54	100	900	0	10,50
A 1	4,94	7,58	12,15	83	805	8,68	12,27
A 2	5,12	7,98	12,70	70	778	8,92	12,12
A 3	5,34	7,52	12,46	74	801	5,10	10,65
A 4	4,79	8,16	12,55	65	913	5,32	11,87
A 5	4,9	6,92	11,49	59	680	18,89	10,53
A 6	5,06	4,71	9,53	29	575	10,06	7,66
A 7	6,33	5,81	11,78	116	756	2,21	8,71
A 8	5,14	9,42	12,60	82	812	2,83	10,73
A 9	5,16	8,94	12,13	81	766	6,28	11,12
A 11	5,19	5,66	10,55	114	875	0	7,60
A 12	5,48	4,58	9,81	87	635	4,46	5,92
A 13	6,98	9,73	16,03	138	1322	0,64	12,99
A 14	8,92	6,42	14,76	216	612	12,5	12,01
A 15	9,23	8,91	17,32	214	1460	0,74	13,46
A 19	6,86	6,01	12,46	203	1273	0,14	10,28

Tabela 4.6 – Percentagem de resíduo nos peneiros com abertura de malha indicada (μm).

	45 μm	63 μm	125 μm
Padrão 1	1,93	1,19	0,60
Padrão 2	1,39	0,99	0,20
A 1	1,23	1,27	0,93
A 2	4,34	4,21	3,39
A 3	2,88	2,57	2,43
A 4	0,74	0,61	0,50
A 5	1,54	1,48	0,79
A 6	12,15	9,97	8,18
A 7	2,34	1,96	1,47
A 8	4,28	4,21	3,39
A 9	0,85	0,78	0,65
A 11	4,25	3,17	0,97
A 12	7,57	6,43	2,19
A 13	5,31	5,06	4,32
A 14	10,10	9,93	6,23
A 15	1,63	1,63	1,04
A 19	4,65	4,37	3,87

4.2.1.3 – Caracterização reológica das argilas

As curvas de desfloculação da figura 4.1 mostraram que a amostra A6 desflocula facilmente, para uma concentração máxima de sólidos de 69,48% (Tabela 4.7) e

utilizando cerca de 0,6% de desfloculante. As amostras A13 e A14, A15 e A19, apresentam uma concentração máxima de sólidos inferior a 57% (Tabela 4.7), chegando a atingir os valores de 52,3% e 53,7% nas amostras A15 e A19, respectivamente.

Na figura 4.2 estão representadas as respectivas curvas V60 (700 cP). O valor da viscosidade atingida ao fim de 60 minutos, para as amostras A2, A14 e A15 é próximo do obtido para as amostras padrão. Os valores de viscosidade mais elevados foram atingidos pelas amostras A11 e A19, indicando tratar-se de argilas com tixotropia elevada. As amostras A5 e A6 atingiram valores baixos de viscosidade, mostrando ser as menos tixotrópicas.

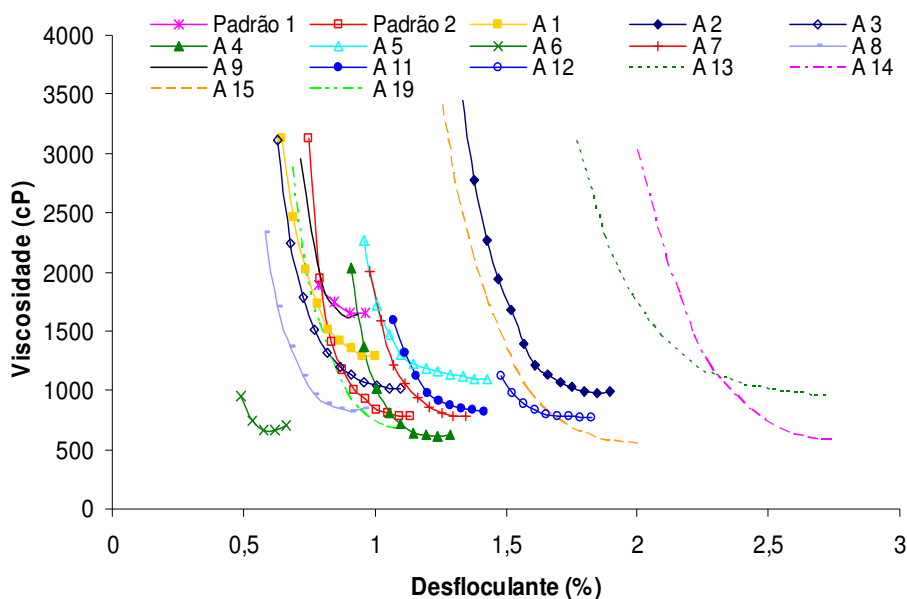


Figura 4.1 – Variação da viscosidade em função da percentagem de desfloculante

Tabela 4.7 – Concentração máxima de sólidos para uma viscosidade mínima de 500 cP.

	Concentração máxima (%) de sólidos
Padrão 1	65,77
Padrão 2	68,54
A 1	66,40
A 2	61,68
A 3	62,74
A 4	64,33
A 5	63,93
A 6	69,48
A 7	64,33
A 8	63,32
A 9	64,36
A 11	66,57
A 12	68,98
A 13	55,72
A 14	56,00
A 15	53,66
A 19	52,27

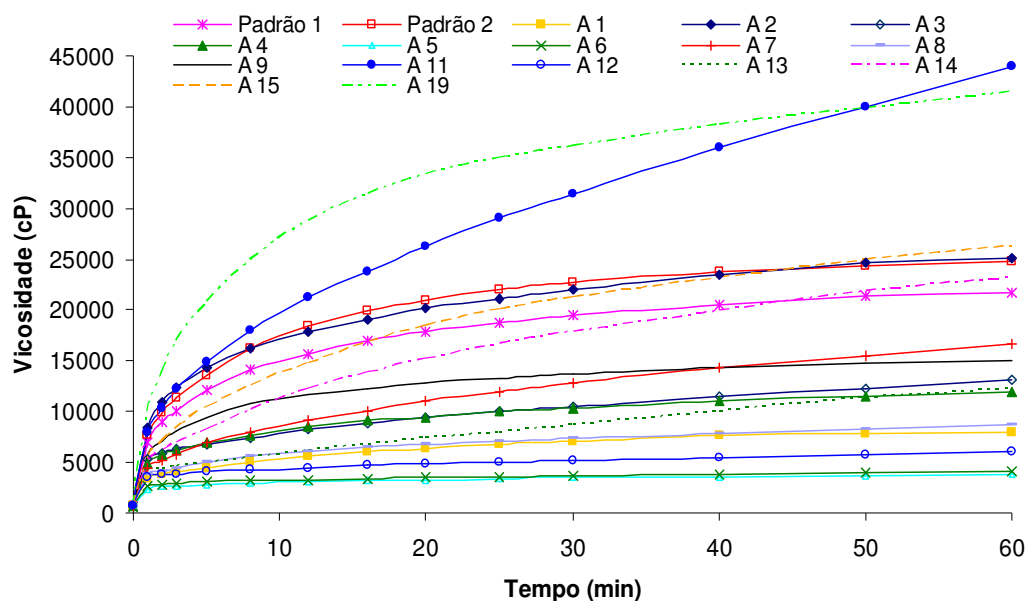


Figura 4.2 – Variação da viscosidade em função do tempo (curvas V60)

Tendo em consideração os resultados anteriores, foram seleccionadas as argilas A1, A2, A3, A6, A11, A12 e A19, com as quais se formularam diversas misturas (Tabela 4.8). As argilas A1 e A3 foram escolhidas por desflocularem com baixa concentração de desfloculante e permitirem preparar barbotinas com uma concentração máxima de sólidos próxima da apresentada para o padrão 1.

A argila A2 foi escolhida, por apresentar forma da curva V60 e viscosidade semelhante às argilas padrão. A argila A6, apesar de ter uma tixotropia baixa, permite preparar barbotinas com uma maior concentração de sólidos e desflocula com baixa concentração de desfloculante. As argilas A11 e A19 foram seleccionadas por terem uma absorção de água baixa ou quase nula e possuírem elevada tixotropia, o que vai compensar a baixa tixotropia das argilas A1, A3, A6 e A12. A baixa concentração de sólidos apresentada pela argila A19 vai ser compensada pela argila A6, em eventuais misturas. A argila A12 apresenta uma

desfloculação semelhante à da argila A2 e permite preparar barbotina com elevada concentração de sólidos.

As misturas de argilas foram caracterizadas de acordo com o procedimento experimental, baseado nas propriedades físicas e reológicas, descrito na caracterização das argilas.

Tabela 4.8 – Composição (em %) das misturas das argilas.

Composição (%)								
Mistura	Padrão 1	A 1	A2	A3	A6	A11	A12	A19
M 1			100					
M 2			55		30			15
M 3			60			5		35
M 4					45			55
M 5				40		35	25	
M 6		55			15	5		25
M 7		30			10	30		30
M 8	100							
M 9		20			35	5		40
M 10		20			30			50
M 11			20		40			40
M 12					20	10		70
M 12A					10	20		70
M 12B						30		70
M 12C					15	15		70
M 13			10		45	10		35
M 15			18		30	7		45
M 16			23		30	7		40

4.2.1.4 – Caracterização mineralógica das argilas seleccionadas

Os difractogramas de raios-X mostram que nas argilas seleccionadas a caulinite (C) é o mineral argiloso dominante. Na argila A11 a ilite (I) é o mineral argiloso dominante, tratando-se, por isso, de uma argila ilitica. Os picos de quartzo (Q) são evidenciados pela sua intensidade elevada, em relação aos da caulinite, o que pode ser atribuído ao maior poder reflector do quartzo, em relação à caulinite, e não à sua concentração.

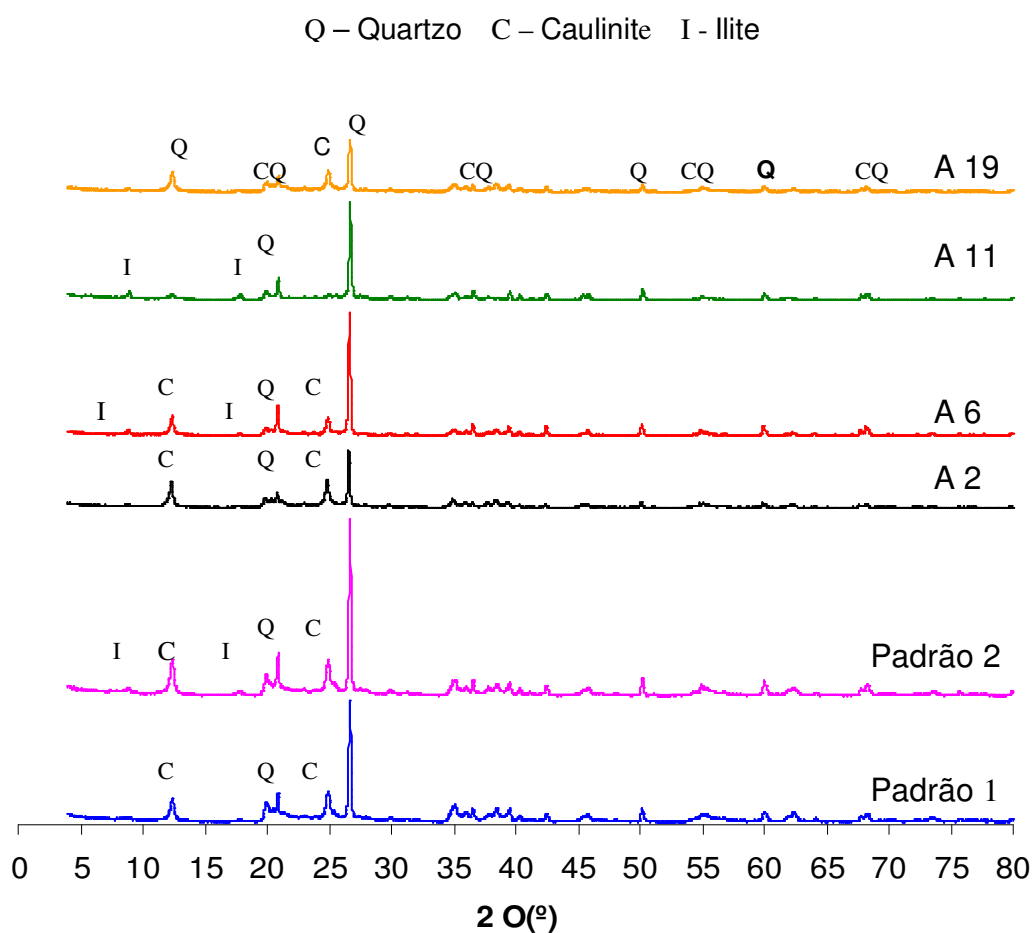


Figura 4.3 – Difractogramas de raios-X

4.2.2 – Caracterização das misturas de argilas

4.2.2.1 – Caracterização física das misturas

Analisando os valores apresentados na tabela 4.8, é possível verificar que as misturas M5, M12, M13, M15 e M16, apresentam valores de absorção de água mais baixos do que os obtidos para as argilas padrão. Os valores de resistência mecânica são superiores aos obtidos com as argilas padrão. A perda ao rubro para estas misturas também está dentro dos valores padrão. São argilas que apresentam granularidade mais grossa ou seja, a percentagem de partículas de d.e.e. inferior a 2 µm é inferior à das argilas padrão (Tabela 4.9).

Tabela 4.9 – Propriedades físicas obtidas para as misturas de argilas

	R v-s (%)	R s-c (%)	R Total (%)	MR (kgf/cm ²)		(%) AA 1220°C	(%) PR 1220°C
				seco	cozido (1220°C)		
Padrão 1	5,15	8,42	13,14	82	677	1,47	11,83
Padrão 2	5,09	7,85	12,54	100	900	0	10,50
M 1	5,12	7,98	12,70	70	778	8,92	12,12
M 2	5,42	6,48	11,55	67	729	8,69	10,18
M 3	4,97	7,63	12,22	70	732	7,74	11,36
M 4	5,05	5,45	10,22	91	752	7,07	8,28
M 5	5,09	6,26	11,03	86	904	0,34	8,02
M 6	5,26	6,51	11,43	108	779	5,85	9,99
M 7	4,38	6,56	10,65	79	783	4,87	9,19
M 9	5,16	6,07	10,91	70	773	5,95	8,58
M 10	5,37	6,32	11,34	67	762	5,64	8,98
M 11	4,62	6,12	10,45	64	748	6,31	8,80
M 12	4,63	6,90	11,21	92	1081	0,62	9,05
M 12 A	4,81	7,26	11,71	88	912	3,47	9,47
M 12 B	4,87	7,69	12,19	67	927	3,31	9,94
M 12 C	5,18	7,37	12,16	87	1020	1,54	9,45
M 13	6,11	6,08	11,82	114	1109	0,14	9,15
M 15	5,68	6,10	11,43	147	986	0,16	10,23
M 16	5,68	6,46	11,77	136	1052	0,21	10,61

Tabela 4.10 – Percentagem (volume) das misturas de argilas com tamanho médio de partícula inferior a 1 μm e a 2 μm

	1 μm	2 μm
Padrão 1	12,71	27,31
Padrão 2	14,03	27,73
M 1	5,75	15,12
M 2	5,5	13,19
M 3	5,82	14,31
M 4	5,01	12,04
M 5	7,15	15,78
M 6	5,89	13,94
M 7	5,83	13,74
M 9	6,85	15,70
M 10	6,74	15,11
M 11	6,04	13,83
M 12	8,08	18,06
M 12 A	7,39	16,80
M 12 B	7,51	16,70
M 12 C	8,05	17,93
M 13	6,75	16,04
M 15	5,92	13,84
M 16	5,38	13,29

4.2.2.2 – Caracterização reológica das misturas

Na figura 4.4 estão representadas as curvas de desfloculação, obtidas para as misturas de argilas, em função da percentagem de desfloculante.

A mistura M1 é a que apresenta maior dificuldade em desflocular, sendo necessário utilizar aproximadamente 1,9% de desfloculante. As outras misturas desfloculam com percentagem de desfloculante que varia de 0,9 a 1,5%. A concentração máxima de sólidos conseguida (Tabela 4.10) com estas misturas foi de aproximadamente 67,5%, para as misturas M5 e M7. A concentração máxima

de sólidos obtido para as argilas padrão foi de 65,77% para o Padrão 1 e 68,54% para o Padrão 2. Os valores mais baixos de concentração de sólidos foram os obtidos para as misturas M15 e M16.

Para as misturas, também foi medida a variação da viscosidade (curvas V60) ao longo de uma semana (0, 24, 48 e 144 horas), de forma a poder avaliar o efeito do envelhecimento das mesmas. Os resultados obtidos estão apresentados nas figuras 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8. Pela análise destas figuras, verifica-se que as misturas M12B, M13, M15 e M16 apresentam viscosidade próxima da dos padrões, ao fim de 60 minutos. As curvas V60, obtidas ao longo da semana, mostram que a viscosidade das misturas M13, M15 e M16 sofrem um pequeno aumento, e não um aumento brusco, com é o caso da mistura M1. Isto significa que não são misturas demasiado tixotrópicas. Os valores de viscosidade obtidos são próximos dos obtidos para as argilas padrão.

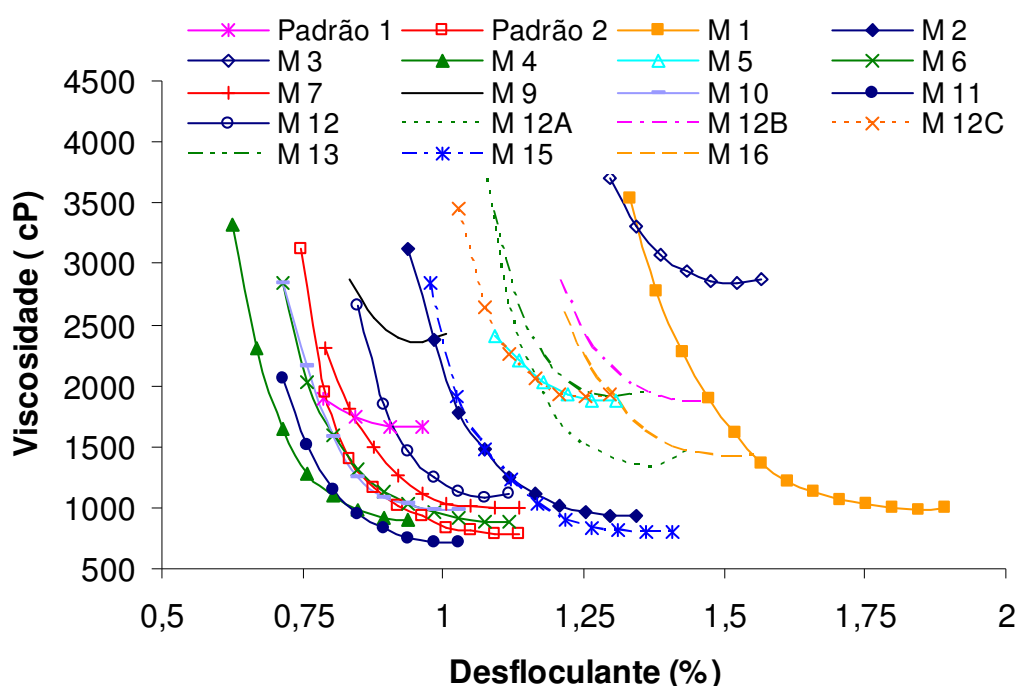


Figura 4.4 – Variação da viscosidade em função da percentagem de desfloculante

Tabela 4.11 – Concentração máxima de sólidos (em %) das misturas de argilas para uma viscosidade mínima de 500 cP.

	Concentração máxima de sólidos (%)
Padrão 1	65,77
Padrão 2	68,54
M 1	61,68
M 2	65,50
M 3	63,12
M 4	66,29
M 5	67,43
M 6	65,47
M 7	67,58
M 9	66,22
M 10	65,83
M 11	66,56
M 12	65,67
M 12 A	65,30
M 12 B	64,34
M 12 C	64,29
M 13	64,12
M 15	61,66
M 16	59,19

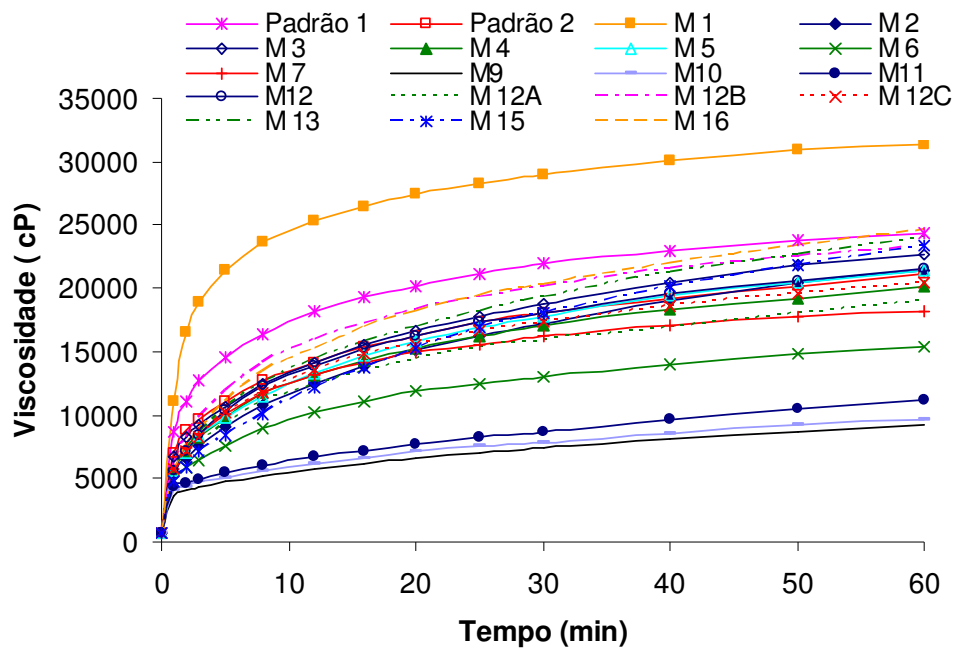


Figura 4.5 – Variação da viscosidade em função do tempo (curvas V60) para 0 horas

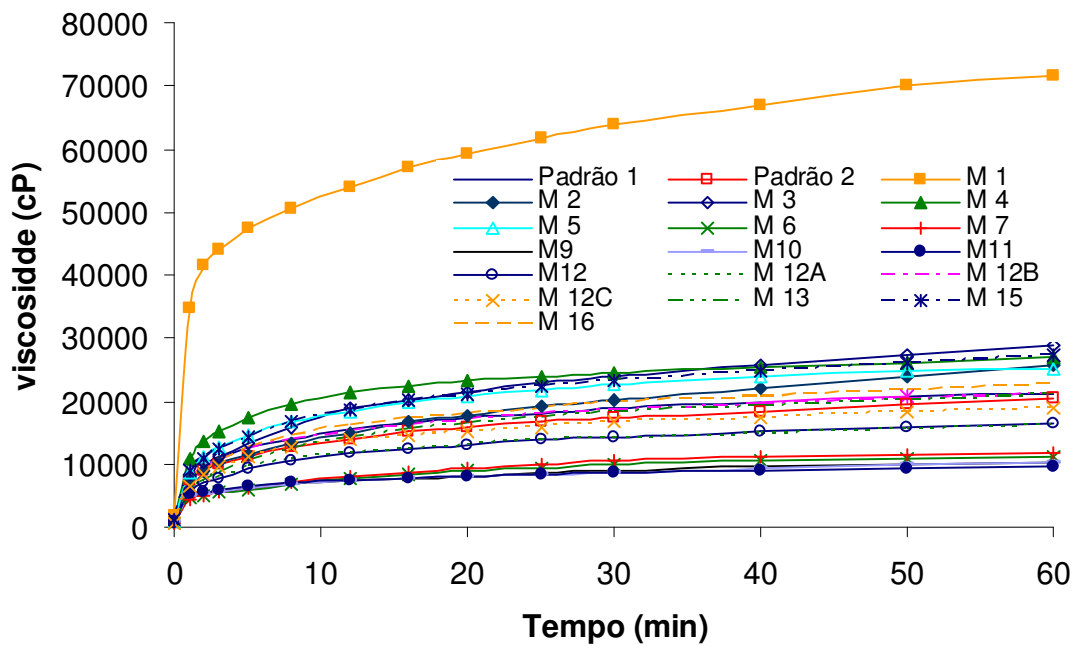


Figura 4.6 – Variação da viscosidade em função do tempo (curvas V60) para 24 horas

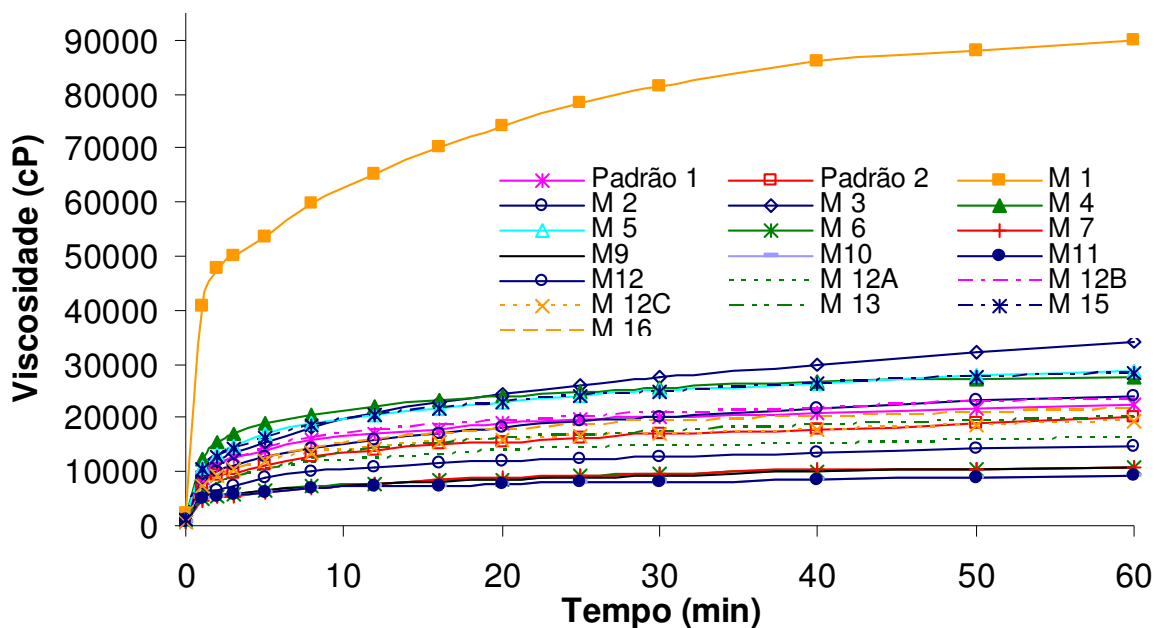


Figura 4.7 – Variação da viscosidade em função do tempo (curvas V60) para 48 horas

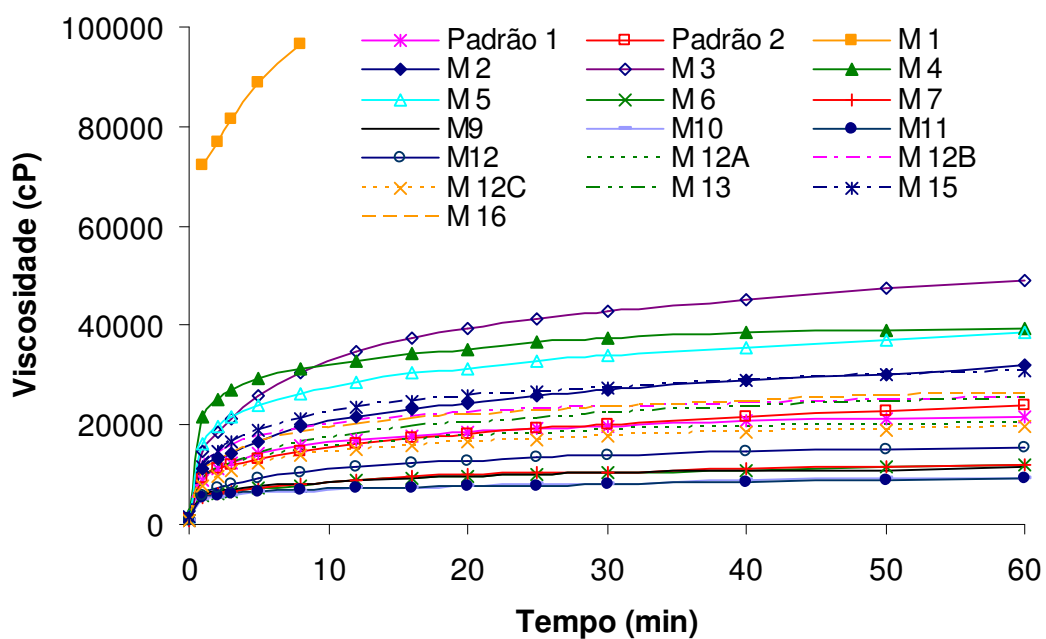


Figura 4.8 – Variação da viscosidade em função do tempo (curvas V60) para 144 horas

4.2.3 – Caracterização das pastas para sanitário nas quais foram incorporadas as misturas de argilas

De forma a avaliar o comportamento das misturas de argilas formuladas, quando utilizadas na produção de pastas de sanitários, foram preparadas pastas com a seguinte composição ponderal:

- 23% Argila;
- 28% Caulino;
- 26% Feldspato potássico, micronizado;
- 23% Areia de quartzo, micronizada;

A densidade da barbotina situou-se entre 1.8 – 1.81 kg/l e a barbotina foi desfloculada até obter um valor de viscosidade de 300 – 310 ° e tixotropia a um minuto de 25 a 35°, ambas medidas no viscosímetro de torção Gallenkamp. Atingido o valor desejado de viscosidade e tixotropia, a barbotina foi deixada em repouso durante 24 horas, e ao fim deste tempo procedeu-se a um acerto de densidade e viscosidade, para os valores acima referidos, com adição de água e/ou silicato de sódio. As barbotinas foram então utilizadas para enchimento em moldes de gesso (cones) durante 30, 60 e 90 minutos e obtenção de provetes, os quais foram utilizados na caracterização física dos corpos obtidos. No final do tempo de enchimento, os moldes foram vazados e mediu-se a espessura do depósito formado.

Os resultados obtidos para as propriedades físicas estão apresentados na tabela 4.11.

A pasta onde participa a mistura 15 apresenta baixa absorção de água, boa resistência mecânica e perda ao rubro semelhante à da composição padrão. No entanto, a parede apresenta baixa espessura, 5,7 mm, quando comparada com a obtida no padrão, que atingiu 8,7 mm (Tabela 4.12 e figura 4.9). As composições 13 e 16 apresentam parede com cerca de 7 mm, mas a absorção de água é inferior a 1,4%, que é um valor baixo se comparado com o obtido para a

composição padrão, 2,7%. Para as restantes composições, a espessura de parede obtida foi superior a 8%, mas a absorção de água foi muito elevada. As composições 1, 2, 3 e 7 apresentam formação de parede superior a 10 mm, mas a absorção de água é bastante elevada (deve ser menor que 0,5%).

Tabela 4.12 – Propriedades físicas das pastas para fabrico de sanitário

Composição	R v-s (%)	R s-c (%)	MR(kgf/cm ²)		(%)AA (1220°C)	(%)PR (1220°C)
			seco	cozido (1220°C)		
1	1,72	8,91	35	535,96	4,03	6,32
2	1,60	8,33	36	506,19	3,72	6,06
3	1,49	7,88	28	538,74	4,90	6,99
4	1,60	8,10	40	464,84	4,07	5,22
5	1,37	8,09	37	471,55	4,48	5,08
6	1,54	8,07	46	562,00	3,56	5,99
7	2,02	7,98	25	537,63	4,18	5,53
Padrão 1	1,79	8,35	26	561,54	2,70	5,80
9	1,65	8,05	43	558,23	3,25	5,60
10	1,68	8,28	44	551,72	4,14	5,64
11	1,52	8,48	43	572,46	3,30	5,39
12	1,57	8,74	50	592,85	2,31	5,48
12A	1,69	8,60	50	597,16	2,40	5,62
12B	1,66	8,24	49	558,56	3,04	6,25
12C	1,91	8,51	45	577,76	2,56	5,68
13	1,74	8,71	39	540,3	1,09	5,55
15	2,11	8,57	71	482,63	0,50	5,91
16	2,42	3,16	60	502,38	1,36	6,04

Tabela 4.13 – Espessura (mm) da parede das peças para tempos de enchimento de 30, 60 e 90 minutos

Composição	Espessura da parede(mm)		
	30	60	90
1	8,0	11,60	14,18
2	7,3	10,01	11,50
3	7,1	11,15	12,98
4	5,8	8,40	10,25
5	6,3	9,20	10,90
6	5,5	8,40	9,90
7	6,7	10,20	11,80
Padrão 1	5,7	8,70	10,10
9	6,1	8,90	10,60
10	5,9	9,00	10,20
11	6,7	9,20	10,60
12	5,9	8,50	10,10
12A	5,4	7,95	9,23
12B	5,8	8,75	9,83
12C	5,7	8,40	9,78
13	4,8	7,00	8,00
15	4,5	5,70	7,10
16	4,8	6,90	7,80

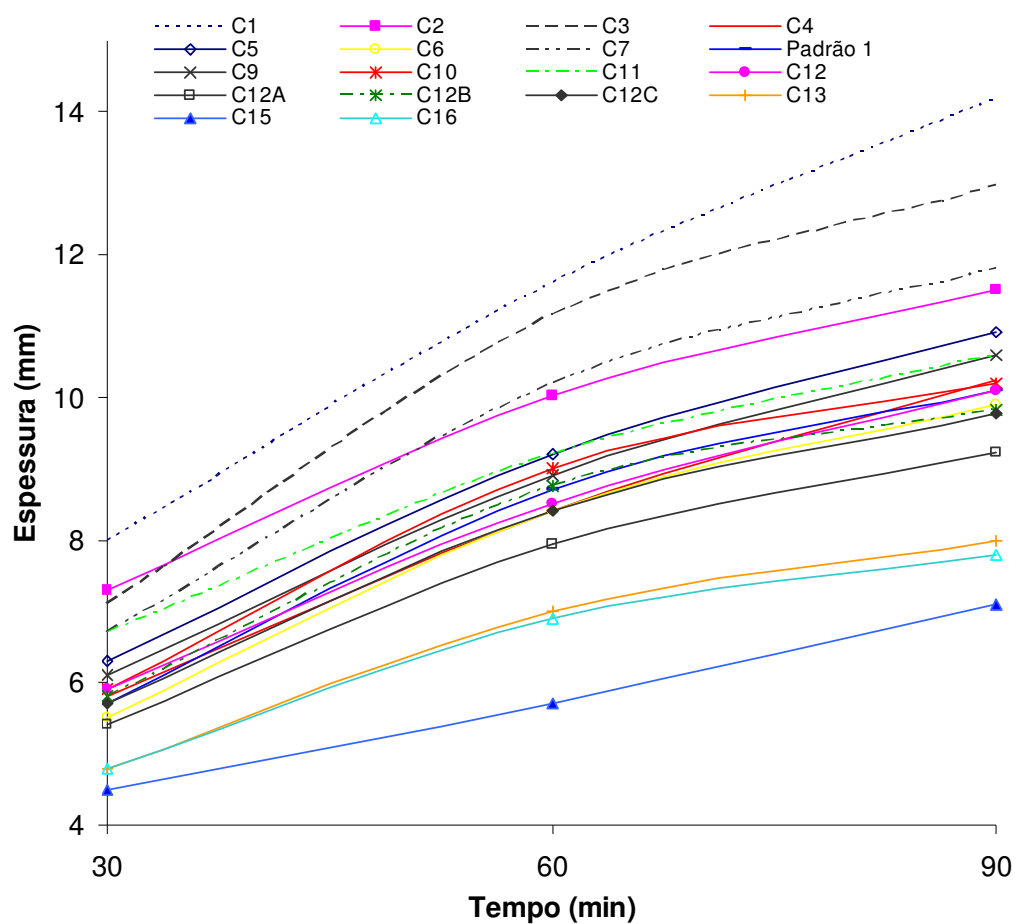


Figura 4.9 – Evolução da espessura com o tempo de enchimento (30, 60 e 90 minutos).

CAPÍTULO 5

Conclusões gerais e propostas para trabalhos futuros

5.1 – Conclusões gerais

Os resultados obtidos ao longo deste trabalho demonstraram que há argilas nacionais que poderão ser utilizadas na preparação de pastas para a produção de louça de sanitário, com propriedades semelhantes às argilas actualmente comercializadas.

As misturas 13, 15 e 16 apresentam estabilidade nas suas propriedades reológicas ao longo do tempo, ou seja, o valor de viscosidade, obtido ao fim de 144 horas, situa-se muito próximo de 25000 cP e desfloculam com percentagem de desfloculante abaixo de 1,4%. Quando utilizadas na formulação de composições de pastas para produção de louça sanitária, produzem peças com elevada resistência mecânica e reduzida absorção de água.

As restantes composições proporcionam corpos cerâmicos com absorção de água bastante elevada, o que significa que a formulação das misturas de argilas que lhe deram origem deve ser reformulada, de forma a melhorar este parâmetro. Provou-se, assim, que seguindo critérios racionais de análise do comportamento das matérias-primas argilosas é possível desenhar argilas, através da combinação criteriosa.

5.2 – Propostas para trabalhos futuros

De acordo com as necessidades do mercado, estes resultados vão ser melhorados. Os processos de beneficiação e standardização dos componentes incluirão operações de diluição, peneiração e filtroprensagem (lavagem), de modo a garantir:

- Estabilidade na viscosidade das barbotinas;
- Elevada densidade;
- Rápido crescimento da tixotropia;
- Boa formação de parede
- Curto período de secagem

A realização destas operações, cujo efeito imediato se traduz na redução das concentrações de certos componentes iónicos prejudiciais ao desenvolvimento de propriedades reológicas adequadas, representa um desafio, tanto mais que devem ser realizadas sobre matérias-primas com fraca aptidão à dispersão e que geram suspensões com reduzida fluidez. Contudo, apesar das dificuldades previsíveis, o estudo aprofundado daquelas operações, do ponto de vista científico e tecnológico, justifica-se plenamente, face à cada vez maior escassez de matérias primas com qualidade adequada para suportar a rapidez dos processos de conformação e, ainda aos cada vez mais elevados padrões de qualidade requeridos pelos mercados mais evoluídos e exigentes.

Bibliografia

[Amorim 2001] – L. V. Amorin, C. M. Gomes, H. C. Ferreira, “Influência da velocidade de agitação na reologia de dispersões de argilas bentoníticas”, Jornadas SAM – Conamet, p. 827-834, 2001

[Baptista 1992] – João Lopes Baptista, Darlindo Batista Lucas, “Introdução à ciência e tecnologia dos materiais cerâmicos”, 1992

[Bennett 1992] – H. Bennett, G. J. Oliver, “XRF Analysis of Ceramics, materials and Allied Materials”, John Willey & Sons, 1992

[Boss 1997] – C. B. Boss, K. J. Fredeen, “Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry”, 1997

[Buhrke 1998] – V. E. Buhrke, R. Jenkins, D. K. Smith, “A practical guide for the preparation of specimens for x-ray fluorescence and x-ray diffraction analysis”, Wiley-VCH, 1998

[Costa 2006/2007] – Carlos Nunes da costa, “Produtos de alterações das rochas”, Disciplina de fundamentos de geotecnia, 2006/2007

[Cullity 1967] – A. D. Cullity, “Elements of X-ray diffraction”, 3^a ed, Massachusetts, Addison-Wesley Publishing Company, 1967

[Dean 1997] – J. R. Dean, “Atomic Absorption and Plasma Spectroscopy”, 2nd Edition, John Willey & Sons, 1997

[Eördögh 2004] – D. Eördögh, “Influence of preparation parameters and storage conditions on rheological behaviour of faience casting slips used in tableware industry”, Key Engineering materials, vol. 264-268, p. 1527-1530, 2004

[Ewing 1997] – G. W. Ewing, M. Dekker, “Analytical Instrumentation Handbook”, 2nd Edition, 1997

[Ferreira] – José M. F. Ferreira, “Reologia de suspensões coloidais de materiais cerâmicos”

[Fiebiger 2007] - Werner Fiebiger, Sofia Batista, Cláudia Miranda, Martin Stentiford, “Made in Portugal – Innovative sanitaryware clay blends for State-of-the-art production”, Ceramic Forum International, 84[7-8], pg.16–19, 2007

[Flôr 2004] – Ronaldo dos Santos Flôr, “Utilização do silicato de sódio no processo de beneficiamento do caulim”, Cerâmica Industrial, 9[4], p. 47-50, 2004

[Fonseca 2000] – António Tomás da Fonseca, “Tecnologia do Processamento Cerâmico”, 2000

[Glasson 1989] - N. P. Glasson, Great Britain, “Properties of a family of three sanitaryware bal-clays”, Interceram, 38[5], pg. 22–24, 1989

[Golder 2007] - Tim Golder, “The development of high performance sanitaryware bodies to improve manufacturing productivity and yield”, Ceramic Forum International, 84[1-2], pg. 60–63

[Gomes 2002] – Celso de Sousa Figueiredo Gomes, “Argilas - Aplicações na Indústria”, 2002

[Jafellici 2007] – Miguel Jafellici Júnior, Luciana Massi, “introdução à química de coloides e superfícies”, www.iq.unesp.br

[Kelly 1998] – William J. Kelly, “Determining the response of organic matter in ball clay”, www.ceramicbulletin.org, p. 57-61, 1998

[Kimura 2001] – Kunio Kimura, Weon-Pil, Kazuhiko Jinnai, “A new approach to anorthite porcelain bodies using nonplastic raw materials”, Journal of the European Ceramic Society, 22, p. 463-470, 2002

[Klein 2005] – Gernot Klein, “Basic principles of rheology and the application of rheological measurement methods for evaluating ceramic suspensions”, Ceramics world-Research Laboratory 17, p. 31-42, 2005

[Kohut 1992] – William Kohut, “Deflocculant study in the sanitaryware industry”, Ceramic Bulletin, 71[6], p. 943-946, 1992

[Latief 2006] – O Latief, T. Häuser, O. Mayer, D. Stiehl, “New clay blends for modern sanitaryware production”, Ceramic Forum International, 83[9], pg. 74–77, 2007

[Maiti 2005] – K. N. Maiti, P. Agarwal, R. M. Savsani, “Effect of “Singular Blend Clay” on microstructure and thermo-mechanical properties of vitreous sanitaryware porcelain”, Industrial Ceramics, 25[2], p. 79-87

[Marfunin 1995] – A. S. Marfunin, “Advanced Mineralogy – Volume 2 – Methods and Instrumentations: Results and Recent Developments”, Springer-Verlag, 1995

[Mastersizer 2000] – “The new Mastersizer 2000”, Product Manual

[Özel 1999] – Emel Özel, Nuran Ay, Ersan Pütün, “Effect of electrolytes on sanitaryware slip”, www.ceramicbulletin.org , p. 73-75, 1999

[Özel 2002] – Emel Özel, S. Kurama, N Ay, “Effect of active sílica on slip properties and microstructure of sanitaryware”, American Ceramic Society Bulletin, 81[5], p. 42-45, 2002

[Phelps 1959] – G. W. Phelps, “The role of organic matter in slip casting”, American Ceramic Society Bulletin, 38[5], p. 245-250, 1959

[Powell 1996] – Patrick S. Powell, “Ball clay basics”, The American Ceramic Society Bulletin, 75[6], pg. 74-76, 1996

[Prof. 2000] - “ Algumas propriedades gerais das argilas “, www.fa.utl.pt

[Ramsey 1995] – M. H. Ramsey, P. J. Potts, P. C. Webb, P. Watkins, J. S. Watson, B. J. Coles, “An objective assessment of analytical method precision: comparison of ICP-AES and XRF for the analysis of silicate rocks”, Chemical Geology 124, p. 1-19, 1995

[Ribeiro 2004] – Clara G. Ribeiro, Márcia G. Correia, Luís G. Ferreira, Ana Margarida Gonçalves, Manuel J. P. Ribeiro, António A. L. Ferreira, “Estudo sobre a influência da matéria orgânica na plasticidade e no comportamento térmico de uma argila”, Cerâmica Industrial, 9[3], p. 1-4, 2004

[SACMI 2001] – SACMI publicações, “Tecnologia Cerâmica Applicata”, 1, p. 201-227, 2001

[Sanchez 2001] – E Sanchez, M.J. Orts, J. Garcia-Tem, V. Cantavella, “Efeito da composição das matérias-primas empregadas a fabricação do grês porcelanato

sobre as fases formadas durante a queima e as propriedades do produto final”, Cerâmica Industrial, 6[5], p. 15-22, 2001

[Smith 1990] – W. F. Smith, “Principles of Materials Science and Engineering”, 2nd Edition, McGraw-Hill Publishing company, 1990

[Staneva 1996] – N. Staneva, I. Kasabov, “The influence of electrolytes on the casting properties of porcelain slips”, Interceram, 45[1], p.12-15, 1996

[Stentiford 2006] – J. Martin, “Internal communications”, pg. 1–3, 2006

[Teixeira 1999] – R. A. Teixeira, M. G. Fonseca, G. R de Paula, F. G. Melchiades, A. O. Boschi, “Estudo de matérias-primas fundentes”, Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica, p. 44301-44313, 1999

[Thompson 1983] – M. Thompson, J. N. Walsh, “A Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry”, Blackie, 1993

[Titz 1996] – B. Titz, “New developments of clay components for high-pressure casting for sanitaryware bodies”, 45[3], pg. 187–189, 1996

[Tomizaki 1995] – M. F. Tomizaki, T. Sugiyama, “Study on high silica and porcelain bodies”, Interceram, 44[4], p. 223-228, 1995

[Villegas-Palacio 1996] – Sergio Villegas-Palácio, Dennis R. Dinger, “PSD effects on firing properties of porcelains”, J. American Ceramic Society Bulletin, 75[9], p. 71-76, 1996

[WBB Minerals] – WBB publications, “Casting slip control”, www.wbbminerals.com

[Zauberas 2001] – Rodrigo Tognotti Zauberas, Humberto Gracher riella, “Defeitos de queima causados pelo quartzo em monoporosas”, Cerâmica Industrial, 6[2], p. 40-45, 2001